

**Akademie der Wissenschaften in Wien**  
**Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse**

---

# **Monatshefte für Chemie**

und

**verwandte Teile anderer Wissenschaften**

**Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie  
der Wissenschaften**

**46. Band, 5. und 6. Heft**

(Mit 3 Textfiguren)

(Ausgegeben am 10. Februar 1926)

**Wien 1925**

**Hölder-Pichler-Tempsky, A.-G., Wien und Leipzig**  
**Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien**

**Druck der Österreichischen Staatsdruckerei**

## Inhalt

	Seite
<b>Emich F.</b> , Einige weitere Bemerkungen über die Rubidium-(Cäsium-)Silber-Gold-Halogenide . . . . .	261
<b>Vogel J.</b> , Untersuchungen über die Rubidium-(Cäsium-)Silber-Gold-Halogenide . . . . .	265
<b>Kohn M. und Schwarz L.</b> , Über das chinoide Oxydationsprodukt des Benzal-di- $\beta$ -naphthols . . . . .	273
<b>Weissenberger G., Schuster F. und Pamer H.</b> , Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. XII. Die Chloressigsäuren und das Pentachloräthan (Mit 1 Textfigur) . . . . .	281
<b>Weissenberger G., Schuster F. und Pamer H.</b> , Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. XIII. Studien zur Berechnung von Dampfdruckkurven . . . . .	291
<b>Weissenberger G., Schuster F. und Lielacher J.</b> , Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. XIV. Die Chlorphenole und das Bromoform . . . . .	295
<b>Weissenberger G., Schuster F. und Lielacher J.</b> , Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. XV. Aromatische Amine . . . . .	301
<b>Zellner J.</b> , Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. X. Zur Chemie der Rinden. II. Mitteilung. (Mit 1 Textfigur) . . . . .	309
<b>Blumenstock A.</b> , Über die Darstellung des Stearolaktons . . . . .	333
<b>Kohn M. und Schwarz L.</b> , Darstellung gebromter $\alpha$ -Naphthochinone. XVII. Mitteilung über Bromphenole . . . . .	347
<b>Reichel E.</b> , Beiträge zur Kenntnis der Isomorphieverhältnisse der Cupro- und Silber-Halogenide. (Mit 1 Textfigur) . . . . .	355

### Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Kremann R. und Hrasovec A.**, Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. X. Mitteilung. Versuche der Rückdrängung der Diffusion von Metallen in Quecksilber durch Gleichstrom. (Mit 10 Textfiguren.)
- Stern F. und Zellner J.**, Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. XI. Über *Sonchus arvensis* L.
- Dischendorfer O.**, Untersuchungen auf dem Gebiete der Phytochemie. 2. Mitteilung. Über die Amyrine des Elemiharzes. (Mit 4 Textfiguren.)
- Pollak J. und Gebauer E.**, Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole. I. Mitteilung. Über Derivate der drei Kresole und des Phenols. Von E. Rieß.
- Weissenberger G., Henke R. und Bregmann E.**, Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. XVI. Zweiwertige Phenole und ihre Äther.
- Weissenberger G., Henke R. und Sperling E.**, Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. XVII. Das Verhalten des Dekahydronaphthalins. (Mit 4 Textfiguren.)
- Weiß R. und Woidich K.**, Über das 1-Phenyl-naphthalin und seine Derivate.
- Pollak J. und Gebauer-Fülnegg E.**, Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole. II. Mitteilung. Über Derivate des Resorcins. Von E. Blumenstock.



# Einige weitere Bemerkungen über die Rubidium- (Cäsium-)Silber-Gold-Halogenide

Von

Friedrich Emich

k. M. Akad. Wiss.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie der Technischen Hochschule  
in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1925)

Vor einigen Jahren sind im hiesigen Institut von Erich Bayer Verbindungen dargestellt worden,<sup>1</sup> die man sich (empirisch) aus Rubidium- (Cäsium-) Gold- und -Silberchlorid aufgebaut denken kann. Auf Grund einer ziemlich großen Zahl von Analysen gab Bayer den Verbindungen die Formel  $X_3 (Ag_6, Au_2) Cl_9$  ( $X = Cs$  oder  $Rb$ ); hiebei wurde angenommen, daß Gold und Silber vikariieren können. Analoge Bromverbindungen stellte später E. Suschnig<sup>2</sup> dar, wobei sich die bei den Chloriden gewonnenen Erfahrungen an den Bromiden zu bestätigen schienen.

Die angegebenen Formeln wurden von Horace L. Wells,<sup>3</sup> der die Chlorverbindungen etwas später als Bayer beschrieb, für unrichtig erklärt; Wells erteilt den Salzen die Formeln  $Cs_2 Ag Au Cl_6$ , beziehungsweise  $Rb_6 Ag_2 Au_3 Cl_{17}$  und erklärt, daß er ein Vikariieren von Gold und Silber in diesen Verbindungen nicht für möglich halte. Die Abweichungen, die die Bayer'schen Analysen von den erwähnten Formeln zeigen, führt Wells auf die Gegenwart goldreicherer Salze von der Zusammensetzung  $Cs_5 Au_3 Cl_{14}$  und  $Cs Au Cl_4$  in Bayers Präparaten zurück.

Es steht außer Zweifel, daß die sorgfältigen Beobachtungen und Berechnungen Wells' mehr für seine als für die Bayer'sche Auffassung sprechen. Da indes die Frage der Möglichkeit des Vikariierens gerade gegenwärtig, wo man so tiefen Einblick in die Struktur der Krystalle gewonnen hat, von großem Interesse ist, hielt ich es für notwendig, weiteres experimentelles Material beizubringen. Hiebei waren hauptsächlich folgende Gesichtspunkte maßgebend:

1. Wenn Gold und Silber in den gedachten Verbindungen wirklich vikariieren, so mußten sich verschieden zusammengesetzte Verbindungen ergeben, je nachdem, ob man von goldreichen oder von silberreichen Lösungen ausging; da die Tripelchloride ziemlich

<sup>1</sup> M 41, 223 (1920). Sitzungsber. IIb 129, 229.

<sup>2</sup> M. 42, 399 (1921). Sitzungsber. IIb 130, 399.

<sup>3</sup> Literatur in der Vogel'schen Arbeit.

schwerlöslich sind, haben wir Titrierversuche in der Art vorgenommen, daß wir in einem Fall die Silberlösung zur Goldlösung fließen ließen, im anderen Fall aber umgekehrt verfahren.

2. Sollten die so erhaltenen Verbindungen neuerdings umkrystallisiert und sorgfältig analysiert werden.

3. Sollte eine Reihe von Verbindungen goldhaltiger organischer Basen daraufhin untersucht werden, ob in ihnen Gold durch Silber teilweise ersetzt werden könne.

4. Sollte im Zusammenhang damit auch ein etwa bestehender Isomorphismus der Silberhalogenide mit den Halogeniden des Kupfers — als dritten Gruppengenossen im periodischen System — näher untersucht werden.

---

Über diese Fragen liefern die beiden unten abgedruckten Arbeiten von Josef Vogel und Erich Reichel Aufschluß; hiebei ergab sich in bezug auf den berührten Gegenstand kurz folgendes:

1. Es ist nicht möglich gewesen, auch nur in einem einzigen Fall mit Sicherheit ein Vikariieren zwischen Gold und Silber nachzuweisen. Damit ist die Ansicht von H. L. Wells als richtig, die von Bayer als unrichtig festgelegt; die Arbeit des Letztgenannten ist also in dem gedachten Punkt zu verbessern, was zur Steuer der Wahrheit hier ausdrücklich hervorgehoben werden möge. Dagegen sind alle übrigen Beobachtungen Bayers, namentlich soweit sie sich auf die Anwendung der Tripelchloride in der qualitativen Mikroanalyse beziehen, aufrecht zu erhalten. Dasselbe gilt auch für die in meinen »Bemerkungen«<sup>1</sup> enthaltenen Erörterungen, soweit sie nicht auf den angenommenen Isomorphismus Bezug haben. Die Befunde Suschnigs sind bisher noch nicht nachgeprüft worden; nach dem Gesagten würden sie gleichfalls revisionsbedürftig sein.

2. Zwischen den Halogenverbindungen des Silbers und jenen des einwertigen Kupfers besteht nach E. Reichel die Fähigkeit zur Bildung von Mischkrystallen, und zwar krystallisieren Cuprobromid und Cuprochlorid aus Silberlösungen stets silberhältig, dagegen enthalten Silberbromid und Silberchlorid, die aus Cuprolösungen anschießen, keine nachweisbaren Mengen des Kupferhalogenids.

2a. Ebenso krystallisieren sowohl Jodsilber wie Cuprojodid aus den Lösungen des anderen Metallions mit diesem zusammen; hier ist die Fähigkeit des Zusammenkrystallisierens am vollkommensten vorhanden. Man kann wohl annehmen, daß diese Tatsache mit dem hohen Atomgewicht des Jods zusammenhängt. Diese Angaben beziehen sich auf Lösungen, die einen großen Überschuß an Halogenwasserstoff enthalten.

---

<sup>1</sup> M. 41, 243 (1920). Sitzungsber. IIb, 129, 249.



3. Gelegentlich dieser Versuche sind einige weitere Isomeriefragen behandelt worden, die in dem gedachten Zusammenhang naheliegend waren. Es zeigte sich z. B., daß Rubidium und Cäsium in den Tripelchloriden keineswegs eine erhebliche Neigung haben, sich gegenseitig zu vertreten. Wenn auch systematische Versuche noch fehlen, so konnte doch Vogel beobachten, daß man durch einmalige Fällung der (entsprechend verdünnten) Rubidium-Cäsium-Lösung mit Goldsilberlösung ein spektroskopisch rubidiumfreies Cäsiumpräparat erhält.<sup>1</sup> Da die beiden schweren Alkalimetalle nach Wells verschieden zusammengesetzte Tripelchloride liefern, erscheint der mangelnde Isomorphismus nicht verwunderlich. (Inwiefern er sich vielleicht doch einstellen würde, wenn man auf sehr kleine Mengen Rücksicht nähme, wurde noch nicht untersucht.) In diesem Zusammenhang erscheint die schon früher<sup>2</sup> hervorgehobene Tatsache bemerkenswert, daß das Kalium kein Goldsilbertripelchlorid liefert. Da sich das Ammonium dem Rubidium analog verhält,<sup>3</sup> so sind offenbar außer dem Atom-, beziehungsweise Molekulargewicht noch andere Einflüsse maßgebend; wahrscheinlich würde hier eine röntgenographische Untersuchung Nutzen bringen.

Weitere Einzelheiten wollen aus den beiden folgenden Arbeiten entnommen werden.

---

<sup>1</sup> Diese einfache Methode, Cäsium und Rubidium zu trennen, dürfte sich analytisch und präparativ verwerten lassen.

<sup>2</sup> »Bemerkungen« l. c. Wells l. c.

<sup>3</sup> Pollard, Wells; vgl. Vogels Arbeit.

schwerlöslich sind, haben wir Titrierversuche in der Art vorgenommen, daß wir in einem Fall die Silberlösung zur Goldlösung fließen ließen, im anderen Fall aber umgekehrt verfahren.

2. Sollten die so erhaltenen Verbindungen neuerdings umkrystallisiert und sorgfältig analysiert werden.

3. Sollte eine Reihe von Verbindungen goldhaltiger organischer Basen daraufhin untersucht werden, ob in ihnen Gold durch Silber teilweise ersetzt werden könne.

4. Sollte im Zusammenhang damit auch ein etwa bestehender Isomorphismus der Silberhalogenide mit den Halogeniden des Kupfers — als dritten Gruppengenossen im periodischen System — näher untersucht werden.

---

Über diese Fragen liefern die beiden unten abgedruckten Arbeiten von Josef Vogel und Erich Reichel Aufschluß; hiebei ergab sich in bezug auf den berührten Gegenstand kurz folgendes:

1. Es ist nicht möglich gewesen, auch nur in einem einzigen Fall mit Sicherheit ein Vikariieren zwischen Gold und Silber nachzuweisen. Damit ist die Ansicht von H. L. Wells als richtig, die von Bayer als unrichtig festgelegt; die Arbeit des Letztgenannten ist also in dem gedachten Punkt zu verbessern, was zur Steuer der Wahrheit hier ausdrücklich hervorgehoben werden möge. Dagegen sind alle übrigen Beobachtungen Bayers, namentlich soweit sie sich auf die Anwendung der Tripelchloride in der qualitativen Mikroanalyse beziehen, aufrecht zu erhalten. Dasselbe gilt auch für die in meinen »Bemerkungen«<sup>1</sup> enthaltenen Erörterungen, soweit sie nicht auf den angenommenen Isomorphismus Bezug haben. Die Befunde Suschnigs sind bisher noch nicht nachgeprüft worden; nach dem Gesagten würden sie gleichfalls revisionsbedürftig sein.

2. Zwischen den Halogenverbindungen des Silbers und jenen des einwertigen Kupfers besteht nach E. Reichel die Fähigkeit zur Bildung von Mischkrystallen, und zwar krystallisieren Cuprobromid und Cuprochlorid aus Silberlösungen stets silberhaltig, dagegen enthalten Silberbromid und Silberchlorid, die aus Cuprolösungen anschießen, keine nachweisbaren Mengen des Kupferhalogenids.

2a. Ebenso krystallisieren sowohl Jodsilber wie Cuprojodid aus den Lösungen des anderen Metallions mit diesem zusammen; hier ist die Fähigkeit des Zusammenkrystallisierens am vollkommensten vorhanden. Man kann wohl annehmen, daß diese Tatsache mit dem hohen Atomgewicht des Jods zusammenhängt. Diese Angaben beziehen sich auf Lösungen, die einen großen Überschuß an Halogenwasserstoff enthalten.

---

<sup>1</sup> M. 41, 243 (1920). Sitzungsber. IIb, 129, 249.



3. Gelegentlich dieser Versuche sind einige weitere Isomeriefragen behandelt worden, die in dem gedachten Zusammenhang naheliegend waren. Es zeigte sich z. B., daß Rubidium und Cäsium in den Tripelchloriden keineswegs eine erhebliche Neigung haben, sich gegenseitig zu vertreten. Wenn auch systematische Versuche noch fehlen, so konnte doch Vogel beobachten, daß man durch einmalige Fällung der (entsprechend verdünnten) Rubidium-Cäsium-Lösung mit Goldsilberlösung ein spektroskopisch rubidiumfreies Cäsiumpräparat erhält.<sup>1</sup> Da die beiden schweren Alkalimetalle nach Wells verschieden zusammengesetzte Tripelchloride liefern, erscheint der mangelnde Isomorphismus nicht verwunderlich. (Inwiefern er sich vielleicht doch einstellen würde, wenn man auf sehr kleine Mengen Rücksicht nähme, wurde noch nicht untersucht.) In diesem Zusammenhang erscheint die schon früher<sup>2</sup> hervorgehobene Tatsache bemerkenswert, daß das Kalium kein Goldsilbertripelchlorid liefert. Da sich das Ammonium dem Rubidium analog verhält,<sup>3</sup> so sind offenbar außer dem Atom-, beziehungsweise Molekulargewicht noch andere Einflüsse maßgebend; wahrscheinlich würde hier eine röntgenographische Untersuchung Nutzen bringen.

Weitere Einzelheiten wollen aus den beiden folgenden Arbeiten entnommen werden.

---

<sup>1</sup> Diese einfache Methode, Cäsium und Rubidium zu trennen, dürfte sich analytisch und präparativ verwerten lassen.

<sup>2</sup> »Bemerkungen« l. c. Wells l. c.

<sup>3</sup> Pollard, Wells; vgl. Vogels Arbeit.

Ge

Aus

wur  
emp  
nähe  
= 1  
der  
von  
Uml  
Abn  
nah  
befr  
Präp  
da  
fand  
31 ·  
Form  
bind  
auch

Cäsi  
der  
Rubi  
einst  
als

Vika  
schw  
Haupt  
Cs<sub>5</sub>A  
Gem  
mehr  
Gold  
Mutt

Soc.



# Untersuchungen über die Rubidium-(Cäsium-) Silber-Gold-Halogenide

Von  
Josef Vogel

Aus dem Laboratorium für Allgemeine Chemie an der Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1925)

## I. Einleitung, Historisches.

1. Die Tripelhalogenverbindungen von Cäsium (Rubidium), Gold und Silber wurden von Prof. Emich<sup>1</sup> zuerst beobachtet und zu mikrochemischen Reaktionen empfohlen. Auf seine Veranlassung studierte Erich Bayer<sup>2</sup> diese Verbindungen näher und fand bei der Analyse des Rubidiumsalses das Atomverhältnis  $\text{Ag} : \text{Au} : \text{Rb} = 1.96 : 3 : 6, 0$ , woraus er zunächst auf die Formel  $\text{Rb}_6\text{Ag}_2\text{Au}_3\text{Cl}_{17}$  schloß. Bei der Untersuchung der Cs-Verbindung erhielt er stark schwankende Resultate, nämlich von  $5.55\%$  Ag und  $31.10\%$  Au bis zu  $10.80\%$  Ag und  $27.50\%$  Au. Bei wiederholtem Umkrystallisieren eines Präparates aus CsCl-hältiger Salzsäure stellte er eine Abnahme des Silber- und eine Zunahme des Goldgehaltes fest. Aus Analogiegründen nahm nun Bayer dasselbe von der Rubidiumverbindung an, obwohl er schon eine befriedigende Formel gefunden hatte. Er untersuchte neuerdings frisch hergestellte Präparate dieser Verbindungen. Bei diesen Versuchen entfernte er die Mutterlauge, da er nur das Verhältnis  $\text{Ag} : \text{Au}$  feststellen wollte, anscheinend sehr mangelhaft und fand noch extremere Zahlen: von  $3.90\%$  Ag und  $32.20\%$  Au bis zu  $10.80\%$  Ag und  $31.70\%$  Au. Deshalb widerrief Bayer im weiteren Verlauf der Arbeit die frühere Formel  $\text{Rb}_6\text{Ag}_2\text{Au}_3\text{Cl}_{17}$ , nahm an, das Ag und Au vikarieren und gab der Verbindung die Formel  $\text{Cs}(\text{Rb})_3\text{Ag}_x\text{Au}_{2-x/3}\text{Cl}_9$ . Als Stütze für seine Ansicht führt er auch die Existenz der Jodverbindung  $\text{RbAg}_2\text{J}_3$  an.

Später hat Horace L. Wells diese Tripelhalogenide untersucht und für das Cäsiumsals konstante Zusammensetzung gefunden. In einer ausführlichen Besprechung der Bayer'schen<sup>3</sup> Arbeit stellt Wells fest, daß die erste Formel Bayers für das Rubidiumsals genau mit der von ihm für ein  $\text{NH}_4\text{-Ag-Au-Chlorid}$ <sup>4</sup> aufgestellten übereinstimmt. Auch beschreibt er ein Tripelhalogenid  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$ <sup>5</sup> und bezeichnet es als unzweifelhaft von konstanter Zusammensetzung.

Wells führt viele Analysen Bayers an und bemerkt, daß sie mit der Vikarierungsformel schlecht übereinstimmen. Als »vernünftigste« Erklärung für Bayers schwankende Resultate nimmt Wells an, daß Bayer Gemische analysiert habe. Die Hauptverunreinigung soll das gleichfalls erst von Wells aufgefundene Doppelsals  $\text{Cs}_5\text{Au}_3\text{Cl}_{14}$ <sup>6</sup> sein, da es in Salzsäure schwer löslich sei. Nun berechnet Wells viele Gemische zwischen  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$  und  $\text{Cs}_5\text{Au}_3\text{Cl}_{14}$ , die mit Bayers Analysen zwar mehr oder weniger übereinstimmen, jedoch noch immer weniger Cäsium und mehr Gold aufweisen als die herangezogenen Gemenge. Dies mußte überraschen, da die Mutterlauge ziemliche Mengen von Cäsiumchlorid enthielt. Wells nimmt deshalb

<sup>1</sup> Akad. Anz., 22, 1918. Monatshefte f. Chemie, 39, 775, 1918.

<sup>2</sup> Monatshefte f. Chemie, 41, 223, 1920.

<sup>3</sup> Am. J. Sc., IV, 476, 1922.

<sup>4</sup> » » » III, 257, 1922. Vgl. auch Pollard, Transactions of the Chem. Soc. London, 117, 99 (1920).

<sup>5</sup> Am. J. Sc., III, 315, 1922.

<sup>6</sup> » » » III, 414, 1922.

noch einen dritten Bestandteil als Verunreinigung der Bayer'schen Präparate an, nämlich das gelbe Doppelsalz  $\text{CsAuCl}_4$ , das aus dem roten Salz  $\text{Cs}_5\text{Au}_3\text{Cl}_{14}$  durch Einwirkung von Wasser entstehe, wobei Cäsiumchlorid in Lösung gehe. Im Anschluß daran berechnet Wells die Zusammensetzung von Gemengen aller drei Salze und erhält nun Zahlen, die mit den Bayer'schen annähernd übereinstimmen.

Bayer und Wells haben die Tripelchloride auch unter dem Mikroskop untersucht. Die dabei sichtbaren Farbabstufungen der Krystalle legen beide Autoren zugunsten ihrer Ansichten aus: Bayer schließt auf Krystalle verschiedenen Goldgehalts, Wells auf Verunreinigungen.

Wells berührt auch die Arbeit Suschnigs,<sup>1</sup> der die analogen Bromverbindungen untersucht und Bayers Angaben auf dieselben übertragen hatte. Auch hier seien Verunreinigungen die Fehlerquellen.

Immerhin erscheinen die Annahmen Wells' nicht gerade einfach und man kann von vornherein schwer sagen, ob seine Erklärungen gegenüber dem reichen Zahlenmaterial Bayers beweisend sind. Deshalb, und weil die Frage, ob Silber und Gold sich gegenseitig ersetzen können, von weittragender Bedeutung ist, schien es notwendig, zur Klärung der Sache weitere Untersuchungen vorzunehmen und damit eine Entscheidung herbeizuführen.

## II. Versuche.

2. Betrachtet man Gold und Silber als vikarierende Bestandteile, so müßten verschiedene Konzentrationsverhältnisse bei der Fällung des Tripelchlorids einen wesentlichen Einfluß auf dessen Zusammensetzung ausüben.

Es wurden Lösungen hergestellt, die einerseits Cäsiumchlorid, Salzsäure und Chlorsilber, andererseits Cäsiumchlorid, Salzsäure und Goldchlorid enthielten. Gold und Silber wurden in Form ihrer Chlorcäsiumdoppelsalze ( $\text{CsAgCl}_2$ ,  $\text{CsAuCl}_4$ ) angewandt. Bei dieser Gelegenheit wurde unter andern festgestellt, daß die reinen Doppelsalze  $\text{CsAgCl}_2$  und  $\text{CsAuCl}_4$  miteinander keine Fällung von Tripelchlorid geben. Erst auf Zusatz von Cäsiumchlorid tritt dieselbe ein.

Mit den erwähnten Lösungen wurden nun Titrationsversuche unternommen. Dabei wurde einmal die Silber- zur Goldlösung, das andere Mal umgekehrt die Gold- zur Silberlösung fließen gelassen. Das Zufließenlassen erfolgte teils tropfenweise, teils in einem Guß. Bei tropfenweisem Zusatz sollte man wegen des im Anfang vorhandenen Überschusses der zu titrierenden Lösung annehmen, daß ein Tripelsalz ausfällt, das deren Metall im Überschuß enthält und daß deshalb weniger von der Titerflüssigkeit gebraucht wird.

Die Maßflüssigkeiten befanden sich in Glashahnbüretten, die mit einer  $0.01 \text{ cm}^3$ -Teilung versehen waren. Die Fällungsgefäße waren aus Jenaer Hartglas gefertigt und so geformt, daß sie in eine Zentrifuge eingesetzt werden konnten.

Nach jedem Zusatz wurde der entstehende Niederschlag niederzentrifugiert und dann mit dem Zufließenlassen fortgefahren. Es war sehr schön zu sehen, wie beim Zusatz jedes Tropfens ein äußerst feiner Niederschlag von braunblauer Farbe ausfiel. Beim Zentrifugieren setzte er sich so fest zu Boden, daß er sich durch Schütteln und Rühren nur schwer aufwirbeln ließ. Bei richtiger Beleuchtung, wozu sich am besten eine weit entfernte starke Lichtquelle eignete, war der Endpunkt der Titration sehr gut zu erkennen. Das Verfahren ist wahrscheinlich auch in anderen Fällen anwendbar.

<sup>1</sup> Monatshefte f. Chemie, 42, 399, 1921.



### a) Titration der Ag-Lösung mit der Au-Lösung.

Im Fällungsgefäß befanden sich bei jedem Versuch  $1.001 \text{ cm}^3$  der Ag-Lösung. Der Verbrauch an Au-Lösung war bei raschem und langsamem Zusatz ziemlich gleich. Die mit + bezeichneten Zahlen bedeuten tropfenweisen Zusatz.  $1.001 \text{ cm}^3$  Ag-Lösung brauchten  $0.974 +$ ,  $0.936$ ,  $0.948 +$ ,  $0.935$ ,  $0.957 \text{ cm}^3$  Au-Lösung. Das entspricht  $0.00148$ ,  $0.00142$ ,  $0.00144$ ,  $0.00142$ ,  $0.00147 \text{ g}$  Au für je  $0.00347 \text{ g}$  Ag, im Mittel  $0.00143 \text{ g}$  Au für  $0.00347 \text{ g}$  Ag, was annähernd einem Atomverhältnis  $\text{Au} : \text{Ag} = 1 : 4$  gleichkommt.

### b) Titration der Au-Lösung mit der Ag-Lösung.

Im Fällungsgefäß waren jedesmal  $1.001 \text{ cm}^3$  der Au-Lösung. Sie brauchten  $0.258 +$ ,  $0.277$ ,  $0.246 +$ ,  $0.256 \text{ cm}^3$  Ag-Lösung, was  $0.000896$ ,  $0.000960$ ,  $0.000855$ ,  $0.000889 \text{ g}$  Ag, im Mittel  $0.000880 \text{ g}$  Ag für  $0.00152 \text{ g}$  Au entspricht. Das Atomverhältnis ist hier annähernd  $\text{Au} : \text{Ag} = 1 : 1$ .

Aus diesen Resultaten müssen wir folgern, daß ein großer Unterschied in der Zusammensetzung des Niederschlages besteht, je nachdem, ob das Tripelsalz aus Lösungen mit Ag- oder mit Au-Überschuß ausgefällt worden ist; diese Ergebnisse würden zunächst für die Vikarierungshypothese sprechen. Die folgenden Versuche zeigen aber, daß diese Annahme nicht zulässig erscheint. Man muß vielmehr annehmen, daß der Niederschlag im Fall a) nicht einheitlich ist; wahrscheinlich enthält er eine größere Menge von Chlorsilber.

3. Analysen. Die von diesen Titrationen stammenden Niederschläge wurden gesammelt und Silber und Gold in ihnen gewichtsanalytisch bestimmt.

Von dem mit konzentrierter Salzsäure gewaschenen und bei  $105^\circ$  getrockneten Niederschlag wurden 3 bis  $12 \text{ mg}$  in einen aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas geblasenen Mikrobecher von  $4 \text{ cm}$  Höhe und  $1.5 \text{ cm}$  Weite eingewogen. Ein mit Asbest beschicktes Filterstäbchen wurde mitgewogen.<sup>1</sup> Dann wurde zirka  $1 \text{ cm}^3$  frisch destilliertes Ammoniak (1 : 1) zugegeben und nach der in einigen Minuten erfolgten Zersetzung des Tripelchlorids, die man an der auftretenden Gelbfärbung erkannte, wurden noch zwei weizenkorngroße Krystalle Hydrazinsulfat eingetragen. Nach sechsstündigem Stehen und darauffolgendem viertelstündigem Erwärmen am Wasserbad war die Reduktion vollkommen. Der aus Gold und Silber bestehende Niederschlag wurde 5 bis 6 mal mit heißem Wasser gewaschen, bei  $105^\circ$  eine halbe Stunde getrocknet und dann gewogen. Die Trennung des Ag vom Au erfolgte mit heißer, konzentrierter Schwefelsäure, von der man 3 bis 4 Tropfen anwandte. Man erwärmte über der Sparflamme 3 bis 5 Minuten lang bis die Säure zu rauchen anfang. Hierauf wurde heiß abgesaugt und das zurückbleibende Goldschwammklümpchen 5 bis 6 Mal mit heißem Wasser gewaschen, endlich wieder getrocknet und gewogen. Das Silber ergab sich aus der Differenz.

Zur Prüfung des Analysenverfahrens auf seine Brauchbarkeit führte ich drei Probebestimmungen mit bekannter Einwage aus:

	I		II		III	
	Ag+Au	Au	Ag+Au	Au	Ag+Au	Au
Angew. $\text{mg}$ .....	15.743	11.988	14.303	10.121	22.541	13.722
Gef. $\text{mg}$ .....	15.720	11.935	14.306	9.992	22.550	13.760

<sup>1</sup> Emich, Mikrochem. Praktikum, p. 63 ff.

Späterhin wurden die Analysenpräparate nicht mehr auf dem Titrationsweg, sondern durch Zusammenbringen kalter, verdünnter Lösungen, die einerseits  $\text{CsAgCl}_2 + \text{CsCl}$ , anderseits  $\text{CsAuCl}_4 + \text{CsCl}$  in konzentrierter Salzsäure gelöst enthalten, hergestellt. Dabei wurden, um das Vikarieren zu begünstigen, abwechselnd Überschüsse der einen oder anderen Lösung angewandt. Auch wurden zwei Präparate einer Umkrystallisation unterworfen und vor- und nachher analysiert. Und zwar wurde ein Präparat, das aus einer Lösung mit überschüssigem Ag erhalten worden war (I, 3), aus  $\text{CsAuCl}_4$ -haltiger HCl umkrystallisiert und wieder analysiert (I, 4). Ebenso wurde ein mit Au-Überschuß erhaltenes Präparat (II, 5) aus  $\text{CsAgCl}_2$ -haltiger HCl umkrystallisiert und analysiert (II, 6).

### Analysenresultate.

I. Analysen von Tripelchloriden, die aus Lösungen mit Silberüberschuß ausgefällt wurden.

Einwage	Au	Summe	Summe	Au	Ag
1. 12·371 mg	2·971 mg	4·787 mg	38·700%	24·020%	14·680%
4·596	1·103	1·791	38·95	24·00	14·95
2. 9·351	2·504	3·813	40·78	26·76	14·02
2·336	0·614	0·963	41·15	26·29	14·68
3. 7·755	2·065	3·137	39·65	26·63	13·04
5·018	1·332	1·982	39·50	26·55	12·96
4. 5·191	1·355	2·045	39·39	26·10	13·21
1·681	0·437	0·659	39·24	26·05	13·19

II. Analysen von Tripelsalzen, aus Lösungen mit Goldüberschuß ausgefällt.

Einwage	Summe	Au	Summe	Au	Ag
1. 14·164 mg	5·653 mg	3·817 mg	39·760%	26·810%	12·880%
5·045	2·006	1·356	39·91	26·96	12·95
2. 12·180	4·841	3·031	39·74	24·89	14·85
6·966	2·782	1·736	39·92	24·92	15·00
3. 12·898	4·881	3·421	37·85	26·52	11·33
5·204	1·956	1·396	37·94	26·81	11·13
4. 6·078	2·396	1·584	39·43	26·06	13·36
3·418	1·352	0·887	39·55	25·96	13·56
5. 6·426	2·526	1·680	39·31	26·14	13·17
3·414	1·343	0·895	39·34	26·21	13·13
6. 6·520	2·576	1·716	39·51	26·32	13·19
2·535	1·001	0·664	39·49	26·19	13·30

Diese Analysenresultate sprechen für eine konstante Zusammensetzung des Salzes.

Die Verschiedenheit der Zahlen untereinander ist bei der leichten Zersetzlichkeit des Tripelchlorids nicht verwunderlich. Besonders spricht die Unveränderlichkeit des Salzes beim Umkrystallisieren für dessen unveränderliche Zusammensetzung.



Da die Präparate in allen Fällen aus kalten verdünnten Lösungen gefällt wurden, ist es ausgeschlossen, daß Verunreinigungen mit ausfallen konnten. Bei der Darstellung aus heiß gesättigten Lösungen durch Abkühlen fällt das unverbrauchte, in Lösung befindliche  $\text{AgCl}$  größtenteils als solches (oder als  $\text{CsAgCl}_2$ ) aus. Das tritt besonders bei Mangel an  $\text{CsCl}$  ein, wobei das  $\text{Au}$  in Lösung bleibt. So können sehr hohe Prozentgehalte an Silber gefunden werden. Andererseits fällt, wenn genügend  $\text{CsCl}$  vorhanden ist, kein oder nur sehr wenig Silber, dafür aber fast alles Gold in Form verschiedener Doppelsalze aus. Die Resultate Bayers mit ihren enormen Unterschieden sind offenbar auf diese Verhältnisse zurückzuführen.

Die Präparate für die obigen Analysen wurden einer mikroskopischen Prüfung auf Homogenität unterworfen. Das Material erwies sich als feinkrystallin, schwarz, undurchsichtig und vollkommen gleichartig.

Die Mittelwerte aus sämtlichen Analysen ergeben  $13.42\%$   $\text{Ag}$ ,  $26.05\%$   $\text{Au}$ . Unter der Voraussetzung, daß das Tripeichlorid nur aus  $\text{CsCl}$ ,  $\text{AgCl}$  und  $\text{AuCl}_3$  besteht, was als sicher anzunehmen ist, berechnen sich  $33.21\%$   $\text{Cs}$  und  $27.32\%$   $\text{Cl}$ . Diese Zahlen entsprechen einem Atomverhältnis von  $\text{Ag}:\text{Au}:\text{Cs}:\text{Cl} = 1:1.06:2.01:6.19$ , was gut auf die Formel  $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$  stimmt. Wenn man bedenkt, daß ja nur  $\text{Au}$  und in zweiter Linie  $\text{Ag}$  direkt bestimmt wurden, alles andere errechnet ist, machen die kleinen Differenzen zwischen dem gefundenen und dem berechneten Atomverhältnis nicht viel aus.

Wenn sich auch jetzt die konstante Zusammensetzung der Tripelsalze von  $\text{Cs(Rb)-AgAu}$  herausgestellt hat, so trifft doch in vielen Fällen das Gegenteil zu, wie z. B. Przibylla<sup>1</sup> für viele Tripelnitrite gezeigt hat. Das war auch einer der Gründe, weshalb die Untersuchung über die Tripelhaloide neu aufgenommen wurden. Übrigens hat auch Wells bei mehreren Tripelchloriden die Bildung von Mischkrystallen beobachtet.

4. Weitere Versuche. Um der Frage, ob sich  $\text{Ag}$  und  $\text{Au}$  etwa in anderen Verbindungen vertreten können, näherzukommen, machte ich noch weitere Versuche.

a) Am nächsten lag es, z. B.  $\text{AgCl}$  aus  $\text{HCl}$  bei Anwesenheit von Goldchlorid auskrystallisieren zu lassen. Aus naheliegenden Gründen arbeitete ich in zugeschmolzenen Glasröhren. 3 bis 4  $\text{mg}$   $\text{AgCl}$ , 2  $\text{mg}$   $\text{AuCl}_3$  und 10  $\text{cm}^3$   $\text{HCl}$  wurden auf  $105^\circ$  erhitzt und langsam abkühlen gelassen. Das  $\text{AgCl}$  krystallisierte in 1 bis 1.5  $\text{mm}$  langen, dem Ammonchlorid ähnlichen Aggregaten aus. Zur Prüfung wurde es in  $\text{HCl}$  gelöst und diese Lösung mit  $\text{SnCl}_2$  versetzt; dabei trat nie eine Färbung durch fein verteiltes  $\text{Au}$  auf. Ein Zusatz von 0.01  $\text{cm}^3$  einer  $0.50\%$ igen  $\text{AuCl}_3$ -Lösung rief eine sehr deutliche Blaufärbung hervor. Jede Reaktion wurde mit 6 bis 8  $\text{mg}$  krystallisiertem  $\text{AgCl}$  gemacht. Ebenso zeigte krystallinisches  $\text{AgCl}$ , das drei Tage mit  $\text{AuCl}_3$ -haltiger  $\text{HCl}$  digeriert worden war, keine  $\text{Au}$ -Reaktion. Analoge Versuche wurden mit den Bromverbindungen ausgeführt. In diesem Fall hat man den Vorteil, ohne Bomben arbeiten zu können, weil sich  $\text{AgBr}$  beim Siedepunkte der  $\text{HBr}$  vielleicht 15mal leichter löst, als  $\text{AgCl}$  in  $\text{HCl}$ . Man erhält bei

<sup>1</sup> Z. anorg. Chemie, 15, 419, 1897.

» » » 18, 443, 1898.



langsamer Abkühlung 3 bis 4 mm lange, ebenfalls dem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ähnliche Gebilde, bei rascher Abkühlung kleine Oktaeder. Natürlich wurde nun Goldbromid zugesetzt, doch stellte sich auch hier keine Au-Färbung ein. Probeweiser Zusatz einiger Tausendstelkubikzentimeter einer 0.5% Goldchloridlösung erzeugte bald eine grünblaue Farbe.

b) Zu weiteren Versuchen verwendete ich einige organische Basen, die sich durch schwerlösliche Goldsalze auszeichnen.

Bromwasserstoffsäures Guanidin wurde in Bromwasserstoff, der auch Bromsilber gelöst enthielt, aufgelöst und mit Goldbromid versetzt. Das ausfallende Au-Salz wurde durch Erwärmen nochmals gelöst und langsam auskrystallisieren gelassen. Ich erhielt die bekannten dunkelroten Prismen. Die Hauptmenge der Mutterlauge wurde abgegossen, das Krystallmehl mit Bromwasserstoff gewaschen und getrocknet. Dann wurde wie oben mittels Hydrazin reduziert, der Metallrückstand mit heißem Wasser gewaschen und etwa vorhandenes Ag mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgezogen. Das zurückbleibende Gold ballte sich zu einem festen Klumpen zusammen, so daß man die Schwefelsäure mit einer Kapillarpipette abziehen konnte. Die Prüfung auf Silber wurde in einer Kapillare von 3 mm Lumen und 4 cm Länge ausgeführt, in der man mit Wasser verdünnte und mit Salzsäure versetzte. Zur guten Mischung wurde die zugeschmolzene Kapillare öfter gewendet und jedesmal leicht zentrifugiert, schließlich prüfte ich im Strahlenkegel einer Bogenlampe auf eine etwaige Halogensilbertrübung. Mehrere auf diese Art durchgeführte Proben verliefen negativ.

Kontrollproben, die Silber und Gold im Verhältnis 1:1000 enthielten, gaben, in gleicher Weise geprüft, sehr starke Trübungen. Selbst 0.001 mg Ag lieferte nach 10 Minuten eine deutliche Reaktion.

Bei gewöhnlicher Beleuchtung kann man in den Kapillaren keinerlei Trübung sehen. Nur im Strahlenkegel einer starken Lichtquelle, und besonders bei Längsdurchleuchtung der Kapillaren, wobei deren gerundeter Boden als Sammellinse wirkt, ist der Tyndallkegel deutlich.

Weitere Versuche mit Dicyandiamidin und Triphenylguanidin<sup>1</sup> ergaben ebenfalls negative Resultate.

Es ist natürlich nicht unmöglich, ja vielleicht sogar wahrscheinlich, daß trotzdem äußerst geringe Mengen von Silber neben sehr viel Gold anwesend sein könnten. Vielleicht ist das Silber bei so feiner Verteilung im Gold wegen der schützenden Wirkung desselben gegenüber dem eindringenden Lösungsmittel analytisch überhaupt nicht mehr zu erfassen.<sup>2</sup>

Auch an die Verwendung von Cyaniden wurde gedacht, doch führten die Versuche nicht zu befriedigenden Ergebnissen.

5. Wegen des großen Unterschiedes in der Löslichkeit und der verschiedenen Krystallform der beiden Cäsium- und Rubidiumtripelchloride war die Möglichkeit vorhanden, sie zur Trennung von Cs und Rb zu verwenden. Z. B. wurden 0.5 g  $\text{CsCl}$  und 0.5 g  $\text{RbCl}$  in 5 cm<sup>3</sup> Salzsäure gelöst, in der Siedehitze mit  $\text{AgCl}$  gesättigt und auskühlen gelassen. Das ausfallende  $\text{AgCl}$  wurde abfiltriert und das Filtrat mit einer salzsauren  $\text{AuCl}_3$ -Lösung versetzt. Es fiel sofort das schwarze Cäsiumtripelchlorid aus, das durch Erwärmen nochmals gelöst und dann krystallisieren gelassen wurde. Die Krystallmasse wurde abgesaugt, 5- bis 6mal mit konzentrierter  $\text{HCl}$  gewaschen und getrocknet. Diese Präparate erwiesen sich,

<sup>1</sup> Darstellung, siehe Merz und Weith, Zeitschr. f. Chemie, 12, 583, 1869.

<sup>2</sup> Vgl. Tammann, Die chem. und galvan. Eigenschaften von Mischkrystallreihen und ihre Atomverteilung. Voß, Leipzig 1919.

spektroskopisch geprüft, rubidiumfrei. Neben den Cäsiumlinien riefen Ag und Au ein kurz andauerndes Bandenspektrum hervor. Weitere Versuche wurden mit viel größeren Rb-Überschüssen gemacht (z. B. 0.05 g CsCl, 0.4 g RbCl, 5 cm<sup>3</sup> HCl). Auch hier konnten keine Rb-Linien gesehen werden. Probeweiser Zusatz von 0.2 bis 1% Rubidiumchlorid ließ sofort die Rb-Linien aufleuchten. Ebenso zeigte das nach der Abscheidung der Edelmetalle erhaltene Chlorcäsium keine Rb-Reaktion.

Damit ist ein sehr einfacher Weg gegeben, um aus Cäsium - Rubidiumsalmgemischen ein spektroskopisch reines Cäsiumchlorid zu erhalten.

Gebilde,  
ugesetzt,  
z einiger  
ne grün-

nische  
n.

der auch  
sfallende  
allisieren  
Mutter-  
und ge-  
and mit  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
pen zu-  
konnte.  
Länge  
te. Zur  
edesmal  
auf eine  
Proben

gaben,  
te nach

rübung  
Längs-  
e wirkt,

gleich-

otzdem  
önnten.  
zenden  
erhaupt

en die

und  
dium-  
von  
5 g  
l ge-  
triert  
s fiel  
rmen  
Die  
erter  
sich,

1869.  
rystall-



Die Löslichkeit von Salzen in wässriger Lösung ist eine Funktion der Temperatur und der Konzentration der Ionen. Die Löslichkeit von Salzen in wässriger Lösung ist eine Funktion der Temperatur und der Konzentration der Ionen. Die Löslichkeit von Salzen in wässriger Lösung ist eine Funktion der Temperatur und der Konzentration der Ionen.

Die Löslichkeit von Salzen in wässriger Lösung ist eine Funktion der Temperatur und der Konzentration der Ionen. Die Löslichkeit von Salzen in wässriger Lösung ist eine Funktion der Temperatur und der Konzentration der Ionen. Die Löslichkeit von Salzen in wässriger Lösung ist eine Funktion der Temperatur und der Konzentration der Ionen.

Die Löslichkeit von Salzen in wässriger Lösung ist eine Funktion der Temperatur und der Konzentration der Ionen. Die Löslichkeit von Salzen in wässriger Lösung ist eine Funktion der Temperatur und der Konzentration der Ionen. Die Löslichkeit von Salzen in wässriger Lösung ist eine Funktion der Temperatur und der Konzentration der Ionen.

Die Löslichkeit von Salzen in wässriger Lösung ist eine Funktion der Temperatur und der Konzentration der Ionen. Die Löslichkeit von Salzen in wässriger Lösung ist eine Funktion der Temperatur und der Konzentration der Ionen. Die Löslichkeit von Salzen in wässriger Lösung ist eine Funktion der Temperatur und der Konzentration der Ionen.

Die Löslichkeit von Salzen in wässriger Lösung ist eine Funktion der Temperatur und der Konzentration der Ionen. Die Löslichkeit von Salzen in wässriger Lösung ist eine Funktion der Temperatur und der Konzentration der Ionen. Die Löslichkeit von Salzen in wässriger Lösung ist eine Funktion der Temperatur und der Konzentration der Ionen.

Wegen der großen Unterschiede in der Löslichkeit der verschiedenen Salze wurde die Trennung der Salze durch Fällung mit  $\text{AgCl}$  durchgeführt. Die Löslichkeit von Salzen in wässriger Lösung ist eine Funktion der Temperatur und der Konzentration der Ionen. Die Löslichkeit von Salzen in wässriger Lösung ist eine Funktion der Temperatur und der Konzentration der Ionen. Die Löslichkeit von Salzen in wässriger Lösung ist eine Funktion der Temperatur und der Konzentration der Ionen.

Die Löslichkeit von Salzen in wässriger Lösung ist eine Funktion der Temperatur und der Konzentration der Ionen. Die Löslichkeit von Salzen in wässriger Lösung ist eine Funktion der Temperatur und der Konzentration der Ionen. Die Löslichkeit von Salzen in wässriger Lösung ist eine Funktion der Temperatur und der Konzentration der Ionen.

Ge

Ü

die  
pro  
gen  
mit  
das  
Sie  
ebe  
hyd  
Oxy  
For  
für  
Fra  
stitu  
körp  
mit  
chir  
klar  
Stud

ersch  
Kon  
darg

# Über das chinoide Oxydationsprodukt des Benzal-di- $\beta$ -naphthols

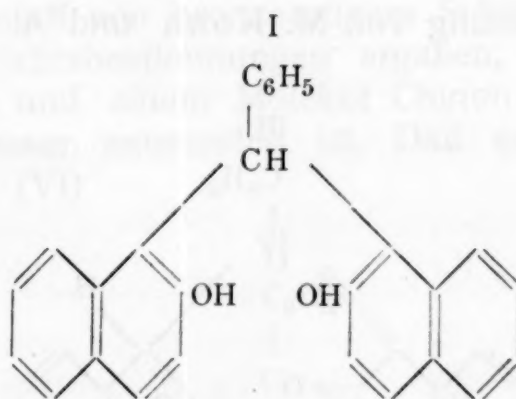
Von

Moritz Kohn und Lilly Schwarz

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1925)

Vor etwa acht Jahren haben M. Kohn und A. Ostersetzer<sup>1</sup> die Ergebnisse ihrer Untersuchungen über das chinoide Oxydationsprodukt des Methylen-di- $\beta$ -naphthols mitgeteilt. Unabhängig von den genannten Autoren hatten sich auch Pummerer und Cherbouliez<sup>2</sup> mit dem chinoiden Oxydationsprodukt des Methylen-di- $\beta$ -naphthols, das sie als Dehydromethylen-di- $\beta$ -naphthol bezeichnen, beschäftigt. Sie erhielten durch Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin, ebenso wie M. Kohn und A. Ostersetzer, nur ein Monophenylhydrazon  $C_{27}H_{20}ON_2$ . Während Kohn und Ostersetzer dem Oxydationsprodukt des Methylen-di- $\beta$ -naphthols eine orthochinoide Formulierung geben, entschieden sich Pummerer und Cherbouliez für die Struktur eines zyklischen Chinoläthers. Wir haben uns die Frage vorgelegt, ob auch dem Methylen-di- $\beta$ -naphthol analog konstituierte Verbindungen imstande sind, bei der Oxydation Dehydrokörper zu liefern und ob die Reaktionen solcher Dehydrokörper sich mit der von Kohn und Ostersetzer aufgestellten Formulierung des chinoiden Oxydationsproduktes des Methylen-di- $\beta$ -naphthols in Einklang bringen lassen. Als geeignetes Ausgangsmaterial für solche Studien ist uns das Benzal-di- $\beta$ -naphthol  $C_{27}H_{20}O_2$  (I)



erschienen, welches Hewitt und Turner<sup>3</sup> vor 24 Jahren durch Kondensation von einem Mol Benzaldehyd mit zwei Molen  $\beta$ -Naphthol dargestellt haben. Die genannten Autoren haben wohl Versuche über

<sup>1</sup> Monatshefte f. Chemie, 39, 299 (1918).

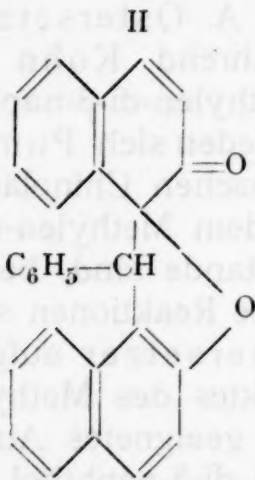
<sup>2</sup> Berl. Ber., 47, 2957 (1914).

<sup>3</sup> Berl. Ber., 34, 202 (1901).

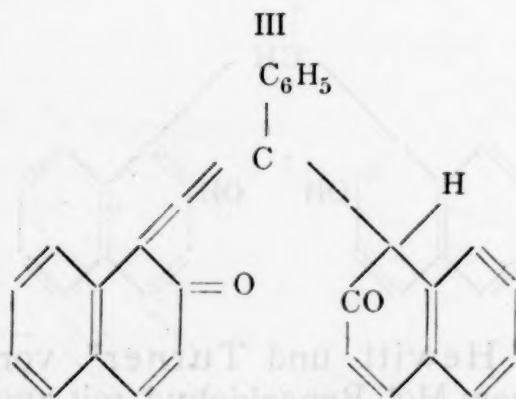


die Oxydation ihres Benzal-di- $\beta$ -naphthols angekündigt; da aber weder von ihrer, noch von anderer Seite Mitteilungen über diesen Gegenstand bis jetzt erfolgten, haben wir keinerlei Bedenken getragen, zum Zwecke der Fortsetzung der Arbeit von M. Kohn und A. Ostersetzer derartige Versuche wieder aufzunehmen.

Schon unsere ersten Versuche haben uns gelehrt, daß das Benzal-di- $\beta$ -naphthol von oxydierenden Agentien viel schwerer angegriffen wird als das Methylen-di- $\beta$ -naphthol. Der Grund hiefür mag in der im Vergleiche zum Methylen-di- $\beta$ -naphthol viel geringeren Löslichkeit des Benzal-di- $\beta$ -naphthols liegen. Als brauchbares Oxydationsverfahren können wir die wiederholte Behandlung des Benzal-di- $\beta$ -naphthols mit kalter, frisch dargestellter, überschüssiger, alkalischer Hypobromitlösung empfehlen. Die Analysen des gelben Oxydationsproduktes haben zu der Formel  $C_{27}H_{18}O_2$  geführt. Es liegt also ebenfalls ein Dehydrokörper vor. Im Sinne der Auffassung von Pummerer und Cherbouliez müßte derselbe (II)

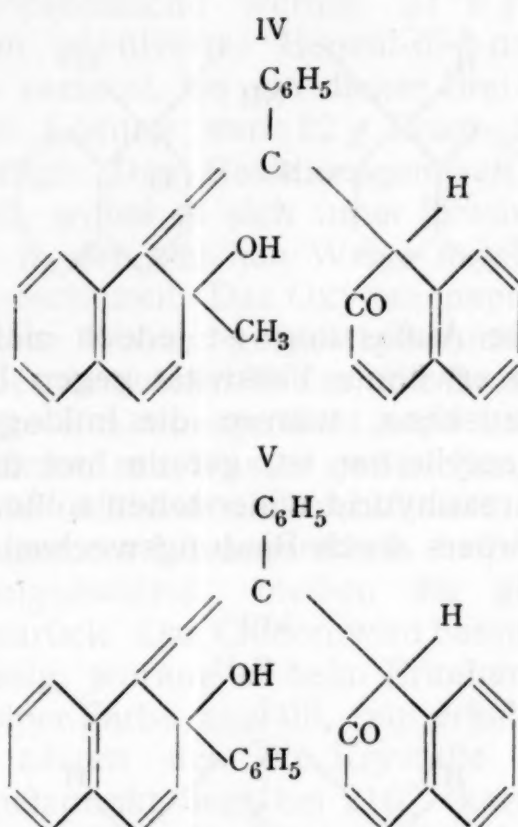


im Sinne der Auffassung von M. Kohn und A. Ostersetzer (III)



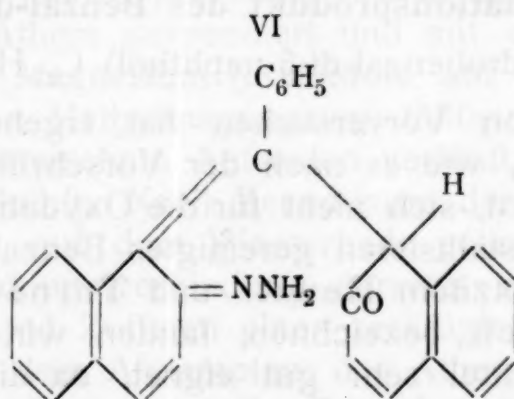
geschrieben werden. Bei der Untersuchung des chinoiden Oxydationsproduktes hat sich herausgestellt, daß es sich dem Dehydrokörper des Methylen-di- $\beta$ -naphthols wohl insofern ähnlich verhält, als es sich ebenfalls mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung leicht

wieder zum Benzal-di- $\beta$ -naphthol reduzieren läßt und nur je ein Molekül Organomagnesiumverbindung,  $\text{MgICH}_3$ , beziehungsweise  $\text{MgBrC}_6\text{H}_5$ , zu addieren vermag, indem die weißen Verbindungen  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2$ , beziehungsweise  $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{O}_2$  gebildet werden, welchen im Sinne der Auffassung von M. Kohn und A. Ostersetzer die Struktur (IV und V)



zukommt.

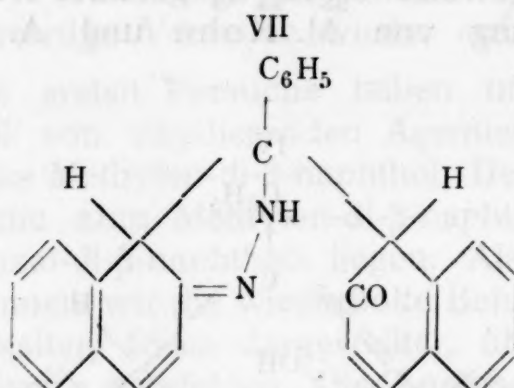
Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Essigsäure entsteht ein prächtig kristallisierter roter Farbstoff von bronzartigem Schimmer. Die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, daß er aus einem Molekül Hydrazin und einem Molekül Chinon unter Austritt von einem Molekül Wasser entstanden ist. Daß es sich nicht um das normale Hydrazon (VI)



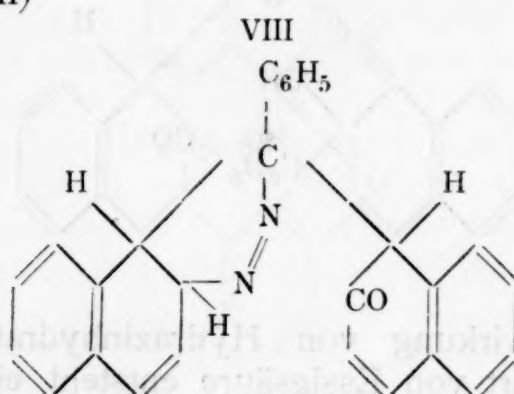
handeln kann, ist von vornherein wahrscheinlich, wird aber zur Gewißheit durch das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid. Die



Substanz kann mehrere Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht werden und bleibt dabei völlig unverändert. Ein normales Hydrazon (VI) könnte sich aber unter Bildung eines Pyrazolinringes (VII)



umlagern. Auch diese Auffassung ist jedoch nicht haltbar im Hinblick auf die bereits erwähnte Passivität gegen Essigsäureanhydrid. Es wäre nicht einzusehen, warum die Imidogruppe, die in den Pyrazolinen leicht acetylierbar ist, gerade hier der Einwirkung von kochendem Essigsäureanhydrid widerstehen sollte. Wohl aber könnte statt des Pyrazolinkörpers durch Bindungswechsel auch die zyklische Azoverbindung (VIII)



sich bilden. Mit dieser Auffassung steht in vollem Einklang nicht nur die Indifferenz der Substanz gegenüber Essigsäureanhydrid, sondern auch die prächtig rote Farbe.

### Chinoides Oxydationsprodukt des Benzal-di- $\beta$ -naphthols.

(Dehydrobenzal-di- $\beta$ -naphthol)  $C_{27}H_{18}O_2$ .

Eine Reihe von Vorversuchen hat ergeben, daß das rohe Benzal-di- $\beta$ -naphthol, wie es nach der Vorschrift von Hewitt und Turner erhalten wird, sich nicht für die Oxydation eignet. Es muß hierfür durch Umkrystallisieren gereinigtes Benzal-di- $\beta$ -naphthol verwendet werden. Trotzdem Hewitt und Turner die Substanz als in Alkohol unlöslich bezeichnen, fanden wir, daß sich Alkohol als Krystallisationsmittel sehr gut eignet, da die Substanz daraus rein weiß ausfällt.

Als gutes Oxydationsmittel erwies sich eine frisch bereitete, kalte Lösung von Brom in Kalilauge. Ein Mol Benzal-di- $\beta$ -naphthol

würde zur Oxydation ein Atom Sauerstoff, also eine Auflösung von zwei Atomen Brom in Kalilauge benötigen. Für unsere Versuche haben wir die sechsfache der theoretisch erforderlichen Menge, also die sechs Sauerstoffatomen entsprechende Menge von Bromlauge benützt. Im folgenden ist das Oxydationsverfahren angeführt, welches sich nach zahlreichen Versuchen als brauchbar erwiesen hat:

In einer Stöpselflasche werden 37.6 g aus Alkohol umkrystallisiertes, fein gepulvertes Benzal-di- $\beta$ -naphthol mit so viel 10%iger Kalilauge versetzt, bis ein dicker Brei entsteht und sodann eine kalt bereitete Lösung von 12 g Brom in 100 cm<sup>3</sup> 10%iger Kalilauge hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird hierauf zehn Minuten geschüttelt, wobei es sich unter Erwärmung gelb färbt. Es wird noch dreimal in der gleichen Weise mit Bromlauge behandelt und eine Stunde geschüttelt. Das Oxydationsprodukt wird jetzt abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und noch weitere vier Male in der eben beschriebenen Weise mit Bromlauge versetzt. Das neuerlich abgesaugte Reaktionsprodukt wird bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus heißem Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert. Da das Oxydationsprodukt in den genannten Lösungsmitteln bedeutend leichter löslich ist als das Ausgangsmaterial, bleiben die geringen Anteile des letzteren ungelöst zurück. Das Chinon wird bereits nach zweimaligem Umlösen aus Eisessig, woraus es beim Erkalten als dichter Krystallbrei von zitronengelber Farbe ausfällt, rein erhalten. Bei mikroskopischer Betrachtung zeigen sich die Krystalle als gut ausgebildete Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 216° (korr.). Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 70% der Theorie. Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergaben:

0.1627 g Substanz gaben 0.5163 g CO<sub>2</sub> und 0.0715 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>: C 86.60%, H 4.85%;

gef.: C 86.55%, H 4.92%.

### Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf das Chinon C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>.

20 g reines, fein gepulvertes, trockenes Chinon werden in 60 cm<sup>3</sup> absoluten Äthers suspendiert und mit einer aus 22.6 g Jodmethyl und 3.9 g Magnesium (drei Mole auf ein Mol Chinon) bereiteten ätherischen Methylmagnesiumjodidlösung versetzt. Da die Reaktion unter stürmischem Aufsieden verläuft, wird der Kolben in kaltem Wasser gekühlt. Nach Beendigung der Reaktion wird noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade gelinde gekocht. Die gebildete Magnesiumdoppelverbindung zersetzt man durch Eingießen in kaltes Wasser und Zufügen einer gesättigten Ammoniumchloridlösung. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wird aus wenig Aceton oder Benzol umgelöst. Man erhält so die Substanz (IV) als wollige, rein weiße Krystallmasse. Unter dem Mikroskop sieht man dünne, lange Nadeln. Schmelzpunkt 226 bis



227°. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 90% der Theorie. Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz lieferten:

0.1465 g Substanz gaben 0.4657 g CO<sub>2</sub> und 0.0800 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>: C 86.12%, H 5.68%;

gef.: C 86.69%, H 6.11%.

#### Einwirkung von Magnesiumphenylbromid auf das Chinon C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>.

8.5 g reines, fein gepulvertes, trockenes Chinon werden in 30 cm<sup>3</sup> absoluten Äthers suspendiert und mit einer aus 9.4 g Brombenzol und 1.5 g Magnesium (drei Mole auf ein Mol Chinon) bereiteten Grignardlösung versetzt. Man verfährt dabei in der bei der Einwirkung von Magnesiummethyljodid angegebenen Weise. Nach dem Verjagen des Äthers entfernt man das im Rückstand als Nebenprodukt enthaltene Diphenyl durch Abblasen mit Wasserdampf. Hierauf wird das trockene, gepulverte Rohprodukt aus wenig Benzol, unter Zusatz von Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz (V) krystallisiert in farblosen Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 278°. Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz lieferten:

0.1511 g Substanz gaben 0.4834 g CO<sub>2</sub> und 0.0753 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>33</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>: C 87.58%, H 5.35%;

gef.: C 87.25%, H 5.58%.

Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 90% der Theorie.

#### Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Chinon C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> in essigsaurer Lösung.

10 g reines, pulverisiertes Chinon werden in 20 cm<sup>3</sup> Alkohol suspendiert. Hierzu gibt man eine mit 50%iger Essigsäure stark angesäuerte Lösung von 6 g Hydrazinhydrat. Man erwärmt in einem Kolben unter Rückflußkühlung sechs Stunden in einem auf 70° erhitzten Wasserbad. Schon beim Zusetzen der essigsäuren Hydrazinlösung färbt sich die Suspension dunkelgelb, wird aber allmählich orange und schließlich hochrot. Während der Dauer der Reaktion wird der Kolben mehrmals umgeschüttelt und das eventuell an der Wand desselben haftende Chinon mit einem Glasstabe verrührt. Nach Ablauf der oben angegebenen Zeit wird der Kolbeninhalt erkalten gelassen und der entstandene, dicke, tiefrote Krystallbrei an der Pumpe abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Die Substanz (VIII) ist in heißem Eisessig ziemlich leicht löslich und fällt beim Erkalten des Lösungsmittels in roten, bronzeartig schimmernden, dünnen Nadeln aus. Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz lieferten:

I. 0.1497 g Substanz gaben 0.4569 g CO<sub>2</sub> und 0.0726 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1892 g       "       "       0.5777 g CO<sub>2</sub>   "   0.0893 g H<sub>2</sub>O.

III. 3.890 mg       "       "       11.850 mg CO<sub>2</sub>   "   1.90 mg H<sub>2</sub>O.



- IV. 11.49 mg Substanz gaben 0.755 cm<sup>3</sup> trockenen N;  $t = 16^\circ$ ; 720 mm Hg.  
 V. 0.0735 g » » 4.8 cm<sup>3</sup> N über 33%iger Lauge;  $t = 20^\circ$ ; 762 mm Hg.  
 VI. 10.070 mg » » 0.666 cm<sup>3</sup> trockenen N;  $t = 21^\circ$ ; 720 mm Hg.  
 VII. 2.826 mg » » 0.174 cm<sup>3</sup> trockenen N;  $t = 17^\circ$ ; 747 mm Hg.

Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>: C 83.48%, H 5.19%, N 7.22%;

gef.: I. C 83.24%, H 5.43%; II. C 83.27%, H 5.28%; III. C 83.09%,  
 H 5.47%; IV. N 7.35%; V. N 7.52%; VI. N 7.28%; VII. N 7.12%.

Die Mikromolekulargewichtsbestimmungen nach Rast lieferten:

- I. 0.295 mg Substanz in 3.788 mg Kampfer gelöst gaben eine Depression von 8.5°.  
 II. 0.412 mg » » 4.400 mg » » » » » » » 10.5°.

Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>: M 388;

gef.: I. M 367; II. M 358.

Der Schmelzpunkt liegt bei 182°. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 60 bis 70% der Theorie.

Wir behalten uns vor, über die Reduktion dieser Substanz in einiger Zeit zu berichten.



# Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen

## XII. Die Chloressigsäuren und das Pentachloräthan

Von

G. Weißenberger, F. Schuster und H. Pamer

(Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien)

Vorgelegt in der Sitzung am 30. April 1925

(Mit 1 Textfigur)

Wir hatten in früheren Untersuchungen Molekülverbindungen aufgefunden, bei denen die charakteristische Gruppe  $\text{—CCl}_3$  eine Rolle spielt, und wollten nun prüfen, wie sich die Chloressigsäuren verhalten. Diese Säuren besitzen ein Restvalenzkraftfeld in der Karboxylgruppe und es war zu erwarten, daß ein zweites sich in der  $\text{—CCl}_3$ -Gruppe ausbilden werde, das dann mit dem ersten in Konkurrenz treten würde. In der Regel überwiegt in derartigen Fällen eine der beiden Gruppen, während sich der Einfluß der anderen als sterische Valenzbehinderung geltend macht.

Die Dampfdruckmessungen an den verschiedenen Systemen bei  $20^\circ$  ergaben die in den nachfolgenden Tabellen verzeichneten Werte, wobei  $(1-x)$  den Molbruch darstellt,  $p'$  den Dampfdruck nach Raoult-van't Hoff und  $p$  die experimentell bestimmte Partialdampfension. Die Systeme mit Mono- und Trichloressigsäure konnten nicht über das ganze Konzentrationsgebiet hin verfolgt werden, da die Säuren gegenüber der zweiten Komponente nur ein beschränktes Lösungsvermögen aufweisen.

Für die reinen Stoffe wurden folgende Dampfdruckwerte eingesetzt:

Azeton . . . . .	179.63 mm Hg
Essigsäuremethylester . .	169.8 » »
Essigsäureäthylester . . .	72.8 » »
Äthyläther . . . . .	442.4 » »
Benzol . . . . .	74.66 » »

Tabelle 1.  
Systeme mit Azeton.

$1-x$	$p'$	Mono-			Di-		Trichloressigsäure	
		$p$	$\Delta$		$p$	$\Delta$	$p$	$\Delta$
0.9	161.6	147.7	—13.9		147.6	—14.0	147.5	—14.1
0.8	143.7	114.5	—29.2		114.5	—29.2	112.6	—31.1
0.7	125.7	84.0	—41.7		81.0	—44.7	76.6	—49.1
0.6	107.8	63.1	—44.7		50.0	—57.8	40.0	—67.8



$1-x$	$p'$	Mono-		Di-		Trichloressigsäure	
		$p$	$\Delta$	$p$	$\Delta$	$p$	$\Delta$
0.5	89.8	42.7	-47.1	21.0	-68.8	5.6	-84.2
0.4	71.8	—	—	9.2	-62.6	—	—
0.3	53.9	—	—	4.0	-49.9	—	—
0.2	35.9	—	—	2.1	-33.8	—	—

Tabelle 2.

## Systeme mit Essigsäuremethylester.

$1-x$	$p'$	Mono-		Di-		Trichloressigsäure	
		$p$	$\Delta$	$p$	$\Delta$	$p$	$\Delta$
0.9	152.8	148.1	-4.7	141.0	-11.8	143.8	-9.0
0.8	135.8	124.3	-11.5	109.4	-26.4	112.0	-23.8
0.7	118.9	98.8	-20.1	78.6	-40.3	79.2	-39.7
0.6	101.9	73.1	-28.8	50.0	-51.9	43.5	-58.4
0.5	84.9	54.0	-30.9	29.5	-55.4	20.7	-64.2
0.4	67.9	—	—	16.1	-51.8	—	—
0.3	50.9	—	—	7.6	-43.3	—	—
0.2	34.0	—	—	3.0	-31.0	—	—

Tabelle 3.

## Systeme mit Essigsäureäthylester.

$1-x$	$p'$	Mono-		Di-		Trichloressigsäure	
		$p$	$\Delta$	$p$	$\Delta$	$p$	$\Delta$
0.9	65.6	62.9	-2.6	61.0	-4.5	62.0	-3.5
0.8	58.2	52.0	-6.2	49.0	-9.2	49.0	-9.2
0.7	51.0	44.0	-7.0	36.0	-15.0	33.3	-17.7
0.6	43.7	35.0	-8.7	23.5	-20.2	19.0	-24.7
0.5	36.4	26.0	-10.4	13.0	-23.4	9.5	-26.9
0.4	29.1	—	—	6.8	-22.3	—	—
0.3	21.8	—	—	3.1	-18.7	—	—

Tabelle 4.

## Systeme mit Äthyläther.

$1-x$	$p'$	Mono-		Di-		Trichloressigsäure	
		$p$	$\Delta$	$p$	$\Delta$	$p$	$\Delta$
0.9	398.2	381.0	-17.2	365.0	-33.2	366.0	-32.2
0.8	353.9	299.0	-54.9	—	—	—	—
0.7	309.7	228.1	-81.6	202.4	-107.3	202.8	-106.9
0.6	265.4	176.4	-89.0	116.7	-148.7	116.0	-149.4
0.5	221.2	131.2	-90.0	51.3	-169.9	31.7	-189.5
0.3	132.7	—	—	6.7	-126.0	—	—

Wenn man die Zahlenwerte dieser Tabellen in ein Koordinatensystem einträgt, ergibt sich für jede Gruppe von Systemen ein charakteristisches Bild. Die vier Schaubilder sind aber, abgesehen von den großen Unterschieden in den absoluten Werten, hinsichtlich der Anordnung vollkommen identisch, so daß man den Kurvenverlauf wohl als ganz allgemein gültig für die Molekülverbindungen der drei Chloressigsäuren auffassen darf. Dieser Schluß findet auch bei der Betrachtung der bisher dargestellten Molekülverbindungen seine Stütze.

Die nachstehende Figur gibt den Verlauf der Differenzkurven bei den Systemen mit Essigsäuremethylester wieder.

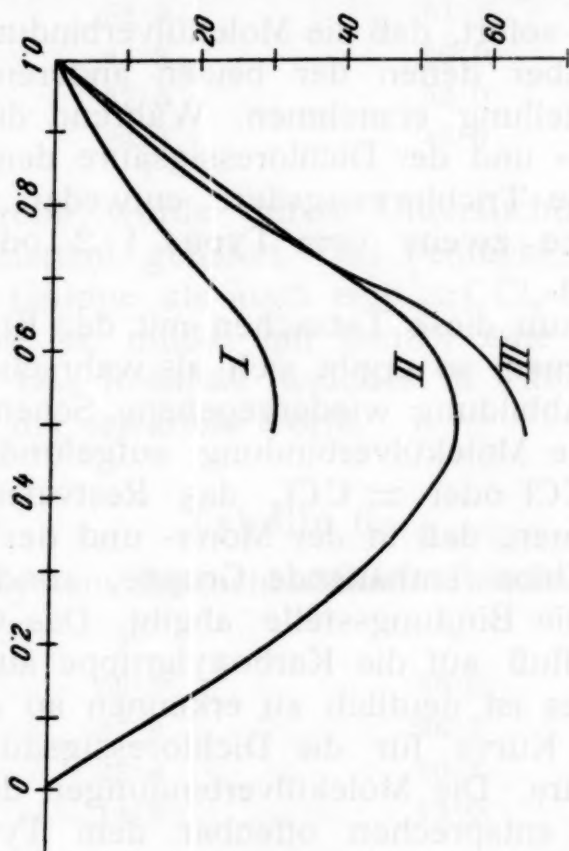


Fig. 1.

Die zu oberst gelegene Kurve gehört der Monochloressigsäure an. Ihr Verlauf läßt erkennen, daß sie bei Molbruch 0.5 ein flaches Minimum besitzt, das mit großer Wahrscheinlichkeit die Zusammensetzung der gebildeten Molekülverbindung anzeigt. Die über das ganze Konzentrationsgebiet ausgezogene Kurve entspricht den Systemen mit Dichloressigsäure. Sie ist symmetrisch zur Mittellinie des Diagrammes und besitzt bei 0.5 ein klar ausgeprägtes Minimum, ebenfalls auf die Zusammensetzung der Molekülverbindung hinweisend. Während diese zweite Kurve gegenüber der ersten einfach eine Verstärkung der Nebervalenzkräfte erkennen läßt, zeigt die dritte Kurve ein anderes Verhalten. Sie verläuft zunächst oberhalb der Kurve für die Dichloressigsäure, schneidet sie dann und sinkt unter sie herab, einem Minimum zustrebend, das diesmal aber nicht bei 0.5, sondern weiter links liegt. Diese Kurve ist nicht mehr symmetrisch und stellt wahrscheinlich das Produkt zweier sich überlagernder Wirkungen dar.

Bei Durchsicht der Literatur findet man eine Anzahl bisher dargestellter Molekülverbindungen der Chloressigsäuren, welche wir hier zusammenstellen:

Monochloressigsäure-Dimethylpyron	(1 : 1) <sup>1</sup>
Dichloressigsäure- »	(1 : 1) <sup>1</sup>
Trichloressigsäure- »	(1 : 1 und 1 : 2) <sup>1</sup>
Dichloressigsäure-Zimtsäure	(1 : 1) <sup>2</sup>
Trichloressigsäure- »	(1 : 2) <sup>2</sup>
Dichloressigsäure-Dibenzalzyklopentanon	(1 : 1) <sup>3</sup>
Trichloressigsäure- »	(1 : 2) <sup>3</sup>
Dichloressigsäure-Dizinamilidenzyklopentanon	(1 : 1) <sup>3</sup>
Trichloressigsäure- »	(1 : 2) <sup>3</sup>

Man erkennt sofort, daß die Molekülverbindungen der Trichloressigsäure gegenüber denen der beiden anderen Chloressigsäuren eine besondere Stellung einnehmen. Während die Komplexverbindungen der Mono- und der Dichloressigsäure dem Typus 1 : 1 entsprechen, bildet die Trichloressigsäure entweder außer dieser Verbindung noch eine zweite vom Typus 1 : 2 oder überhaupt nur diese zweite allein.

Halten wir nun diese Tatsachen mit den Ergebnissen unserer Messungen zusammen, so ergibt sich als wahrscheinlichste Deutung für das in der Abbildung wiedergegebene Schema Folgendes: da bisher noch keine Molekülverbindung aufgefunden wurde, in der die Gruppen  $\equiv \text{CCl}$  oder  $= \text{CCl}_2$  das Restvalenzkraftfeld liefern, ist auch anzunehmen, daß in der Mono- und der Dichloressigsäure nicht die das Chlor enthaltende Gruppe, sondern vielmehr die Karboxylgruppe die Bindungsstelle abgibt. Das Chloratom übt insofern einen Einfluß auf die Karboxylgruppe aus, als es dieselbe aktiver macht. Dies ist deutlich zu erkennen an der symmetrischen Erniedrigung der Kurve für die Dichloressigsäure gegenüber der Monochloressigsäure. Die Molekülverbindungen der Mono- und der Dichloressigsäure entsprechen offenbar dem Typus 1 : 1. Sobald jedoch durch den Eintritt des dritten Chloratoms die Gruppe  $-\text{CCl}_3$  gebildet ist, vermag diese Gruppe selbständig Nebenvalenzen zu betätigen und dies drückt sich dadurch aus, daß ein neuer Verbindungstyp hinzukommt oder eine Verschiebung eintritt. Der Kurvenverlauf der Trichloressigsäure zeigt deutlich die Verschiebung des Minimums und den unsymmetrischen Bau, der auf das Hinzutreten eines neuen Einflusses hinweist. Der Sinn der Abweichung ist qualitativ übereinstimmend mit dem, der sich bei alleiniger oder parallellaufender Bildung einer Verbindung vom Typus 1 : 2 ergeben müßte.

Um eine Probe auf die Richtigkeit unserer Anschauungen zu machen, untersuchten wir das Verhalten des Systems Dichloressigsäure—Benzol. Wir hatten früher nachgewiesen, daß die Gruppe  $-\text{CCl}_3$  gegenüber den aromatischen Kohlenwasserstoffen schwache

<sup>1</sup> Kendall, Journ. Am. Chem. Soc., 36, 1222 (1914).

<sup>2</sup> Hoogewerf und van Dorp, Ber. 47, 1584 (1914).

<sup>3</sup> Stobbe und Haertl, Ann., 106, 370 (1909).



Nebenvalenzkräfte äußert, während die Karboxylgruppe gegen Benzol bekanntlich nicht anspricht. Wenn unsere Schlüsse nicht unrichtig waren, müßte das System eine positive Kurve ergeben. Die in Tab. 5 enthaltenen Messungsergebnisse bestätigen die Voraussetzung.

Tabelle 5.

## System Dichloressigsäure—Benzol

$1-x$	$p'$	$p$	$\Delta$
0.9	67.2	69.5	+ 2.3
0.7	52.3	61.2	+ 8.9
0.6	44.8	56.9	+ 12.1
0.5	37.3	52.0	+ 14.7
0.4	29.9	45.0	+ 15.1

Die Gegenprobe wurde durch Untersuchung des Systems Pentachloräthan—Benzol geliefert. Das Pentachloräthan enthält sowohl eine  $-\text{CCl}_3$ -Gruppe als auch eine  $=\text{CCl}_2$ -Gruppe. Wenn die zweite wirkungslos ist, mußte mit Benzol eine schwach negative Kurve entstehen. Das Resultat, welches in Tab. 6 wiedergegeben ist, hat gleichfalls die erwartete Form.

Tabelle 6.

## System Pentachloräthan—Benzol.

$1-x$	$p'$	$p$	$\Delta$
0.75	56.0	56.0	—
0.5	37.3	36.2	— 1.1
0.3	22.4	20.2	— 2.2
0.2	14.9	13.0	— 1.9

Unsere bisherigen Kenntnisse von den Molekülverbindungen der Halogensubstitutionsprodukte lassen sich dahingehend zusammenfassen, daß die  $-\text{CCl}_3$ -Gruppe gegenüber gewissen Sauerstoffverbindungen und gegenüber aromatischen Kohlenwasserstoffen anspricht, jedoch nur dann, wenn die vierte Valenz des Kohlenstoffes an Wasserstoff oder Kohlenstoff gebunden ist. Ist die vierte Valenz z. B. an Chlor gebunden, wie im Tetrachlorkohlenstoff, so tritt kein Restvalenzkraftfeld auf. Dies führt zur Annahme, daß das Valenzzentrum am Kohlenstoff liegt, denn wäre es an den Chloratomen gelegen, so sollte es im Tetrachlorkohlenstoff noch verstärkt sein und auch bei Gegenwart von nur einem oder zwei Chloratomen nicht ganz fehlen.

Das Pentachloräthan erschien uns vermöge seiner Konstitution für das Studium der Molekülverbindungen von Halogensubstitutionsprodukten eine geeignete Substanz zu sein und wir beschlossen daher, sein Verhalten gegenüber einer Anzahl von Komponenten zu prüfen. Die Resultate dieser Messungen sind nachstehend festgehalten.

Tabelle 7.

System Pentachloräthan—  
Azeton

$1-x$	$p'$	$p$	$\Delta$
0.9	161.6	155.6	— 6.0
0.8	143.7	130.1	— 13.6
0.7	125.7	104.4	— 21.3
0.6	107.8	82.8	— 25.0
0.5	89.8	64.0	— 25.8
0.4	71.8	47.4	— 24.4
0.3	53.9	32.4	— 21.5
0.2	39.9	19.6	— 16.3

Tabelle 8.

System Pentachloräthan—  
Essigsäuremethylester

$1-x$	$p'$	$p$	$\Delta$
0.9	152.8	148.9	— 3.9
0.8	135.8	126.3	— 9.5
0.7	118.9	102.5	— 16.4
0.6	101.9	79.8	— 22.1
0.5	84.9	59.7	— 25.2

Tabelle 9.

System Pentachloräthan—  
Essigsäureäthylester

$1-x$	$p'$	$p$	$\Delta$
0.9	65.5	63.7	— 1.8
0.6	43.7	35.6	— 8.1
0.5	36.4	27.7	— 8.7
0.4	29.1	20.6	— 8.5
0.3	21.8	14.5	— 7.3
0.2	14.6	9.4	— 5.2

Tabelle 10.

System Pentachloräthan—  
Äthyläther

$1-x$	$p'$	$p$	$\Delta$
0.9	398.2	383.2	— 15.0
0.8	353.9	317.5	— 36.4
0.7	309.7	248.7	— 61.0
0.5	221.2	133.5	— 87.7
0.4	177.0	93.2	— 83.8
0.3	132.7	62.2	— 70.5

Die  $\Delta$ -Werte, eingetragen in ein Koordinatensystem, geben Kurven, die symmetrisch zur Mittellinie liegen und bei Molbruch 0.5 ein flaches Minimum aufweisen. Der Typus der Molekülverbindungen mit sauerstoffhaltigen Komponenten dürfte demnach wahrscheinlich 1:1 sein, während der der Komplexe mit aromatischen Kohlenwasserstoffen wahrscheinlich 2:1 ist.

Einen weiteren Anhaltspunkt für die Beantwortung der Frage nach der Konstitution binärer Systeme liefert die Bestimmung der Mischungswärmen. Allerdings ist auch hier Vorsicht geboten, da sich Verbindungsbildung mit Dissoziation von assoziierten Flüssigkeiten überlagern kann, aber immerhin gibt die Zusammenhaltung dieser Eigenschaftskurve mit anderen wertvolle Hinweise.

Zur Bestimmung der Mischungswärmen wurde ein Kalorimeter nach Nernst<sup>1</sup> verwendet, an dem einige für unsere Zwecke erforderliche Abänderungen angebracht waren. Das Thermometer besaß eine fixe Einteilung von 14 bis 25° und war in  $\frac{1}{100}$  Grade geteilt, so daß man mit der Lupe die  $\frac{1}{1000}$  Grade noch schätzen konnte. Die Rührung wurde von einem kleinen Elektromotor betrieben. Die Berechnung der Mischungswärmen erfolgte durch Ostwald<sup>2</sup> durch

<sup>1</sup> Theor. Chemie, 10. Aufl., p. 675, Stuttgart (1921).

<sup>2</sup> Ostwald-Luther, Physikochem. Messungen, 3. Aufl., p. 307, Leipzig (1910).

Aufnahme eines Zeitdiagrammes; aus der Temperaturerhöhung, beziehungsweise aus der Erniedrigung wurde die Mischungswärme mit Beziehung auf ein Mol der Mischung unter Annahme additiven Verhaltens der spezifischen Wärmen der binären Komponenten errechnet.

Zur Ermittlung der Zahlenwerte, die in den nachstehenden Tabellen angegeben sind, wurden folgende spezifische Wärmen benützt:

Dichloressigsäure <sup>1</sup>	. . . . . 18—50°	0·383
Aceton <sup>2</sup>	. . . . . 20°	0·528
Essigsäureäthylester <sup>2</sup>	. . . . . 20°	0·478
Äthyläther <sup>3</sup>	. . . . . 0—30°	0·529
Benzol <sup>2</sup>	. . . . . 20°	0·423

Die spezifischen Wärmen von Pentachloräthan und Essigsäuremethylester wurden nach dem Mischungsverfahren mit Hilfe der eigenen Apparatur bestimmt:

Pentachloräthan	. . . . . 18—53°	0·219
Essigsäuremethylester	. . . . . 18—42°	0·502

Die Mischungswärme wurde nur von jenen Systemen ermittelt, deren Komponenten bei der Versuchstemperatur (20°) flüssig sind. Es schieden daher alle Systeme mit Mono- und Trichloressigsäure aus. Die Mischungswärme ist in den Tabellen in kleinen Kalorien angegeben.

Tabelle 11.  
Systeme mit Dichloressigsäure.

1—x	Aceton	Essigsäure- methylester	Essigsäure- äthylester	Äthyläther
0·9	445	375	365	355
0·8	690	588	530	710
0·7	867	750	734	1065
0·6	1025	842	900	1345
0·5	1149	871	961	1419
0·4	1010	844	905	1350
0·3	820	752	765	1100
0·2	580	588	590	785

Die Kurven der Mischungswärme sind, wovon man sich leicht überzeugt, vollkommen symmetrisch und besitzen bei Molbruch 0·5 ein flaches Maximum. Die Wärmetönung ist im allgemeinen recht

<sup>1</sup> Pickering, Journ. Chem. Soc., 67, 664 (1895).

<sup>2</sup> Timofejew, Nachrichten d. Kiewer polyt. Inst., I. (1905).

<sup>3</sup> Regnault, Mém. de l'Acad., 26, 262 (1862).



groß. Halten wir diese Kurven mit den Differenzkurven der Dampfdruckmessungen zusammen, so sehen wir, daß dem symmetrisch-negativen Verlauf dort ein symmetrisch-positiver hier entspricht und daß einerseits das Minimum, anderseits das Maximum stets bei Molbruch 0·5 liegt. Die Annahme, daß diese Verbindungen dem Typus 1:1 entsprechen, gewinnt daher an Wahrscheinlichkeit.

Ein anderes Bild gibt das System Dichloressigsäure—Benzol. Die Dampfdruckkurve war positiv, daher war zu erwarten, daß die Mischungswärme negativ ausfällt. Der Versuch bestätigt, wie die nachfolgende Tabelle zeigt, die Annahme.

Tabelle 12.  
System Dichloressigsäure—Benzol.

$1-x$	$\omega$	$1-x$	$\omega$
0·9	— 10·5	0·5	— 11·0
0·8	— 19·0	0·4	— 8·0
0·7	— 20·0	0·3	— 6·0
0·6	— 15·0	0·2	— 4·5

Die Mischungswärmen der Systeme mit Pentachloräthan sind nachstehend zusammengefaßt.

Tabelle 13.  
Systeme mit Pentachloräthan.

$1-x$	Aceton	Essigsäuremethyl- ester	Essigsäureäthyl- ester	Äthyläther	Benzol
0·9	160	102	140	202	65
0·8	270	195	240	369	117
0·7	350	270	320	502	153
0·6	410	362	370	632	170
0·5	432	437	404	714	167
0·4	420	—	408	725	137
0·3	370	—	364	565	93
0·2	270	—	151	359	51

Diese Kurven sind nicht mehr streng symmetrisch und das Maximum der Wärmetönung liegt nicht genau bei Molbruch 0·5, was darauf hindeutet, daß gleichzeitig Dissoziationen stattfinden. Immerhin ist ihre Regelmäßigkeit aber groß und im Zusammenhang mit den entsprechenden Kurven bei den Dampfdruckmessungen finden die dort gezogenen Schlüsse eine weitere Stütze.

Wir haben bei der Besprechung der Dampfdruckkurven darauf hingewiesen, daß der Eintritt eines jeden Chloratoms in die Essigsäure das Valenzkraftfeld der Karboxylgruppe verstärkt. Nun ist bekanntlich mit dem Eintritt von Chloratomen in das Molekül der Essigsäure auch eine Erhöhung der Affinitätskonstante verbunden.

Es erhob sich daher die Frage, ob die Nebenvalenzbetätigung der Chloressigsäuren in irgend einem gesetzmäßigen Zusammenhang mit der Stärke der Säuren steht. Wir haben versucht, eine solche Beziehung zu finden, doch gehen die betreffenden Werte in keiner Weise symmetrisch, auch nicht die Logarithmen. Ebenso läßt sich aus dem Vergleich der Differenzen der Abweichungen kein klares Bild gewinnen. Es scheint also, daß zwischen der Stärke der Säuren und ihrer Nebenvalenzbetätigung kein unmittelbarer Zusammenhang besteht.

Die Ergebnisse unserer Messungen gestatten, sich ein Bild von der Stärke der Nebenvalenzbetätigung zu machen. Zu diesem Zwecke muß man die reduzierte Dampfdruckerniedrigung bilden, d. h., den Quotienten  $\frac{\Delta}{p'} = \vartheta$ . Die folgende Tabelle enthält die Größe  $\vartheta$  für den Molbruch  $x = 0.5$ .

Tabelle 14.

	Äthyläther	Aceton	Essigsäure-methylester	Essigsäure-äthylester
Monochloressigsäure .....	0.203	0.262	0.182	0.143
Dichloressigsäure .....	0.384	0.384	0.326	0.323
Trichloressigsäure .....	0.428	0.469	0.378	0.369
Pentachloräthan .....	0.198	0.144	0.149	0.119

Man erkennt, daß  $\vartheta_{x=0.5}$  für Äther und Aceton am größten ist, wobei Aceton überwiegt, was noch mehr ins Gewicht fällt, wenn man bedenkt, daß Aceton assoziiert, Äther hingegen monomer ist. Von den beiden Estern liefert der Essigsäuremethylester die Verbindung mit stärkerer Nebenvalenzbetätigung, wahrscheinlich deshalb, weil er das kleinere Molekül bei sonst gleichem Bau besitzt.

Die Kurven für die Mischungswärmen zeigen ein durchaus ähnliches Verhalten an, doch kommt hier der wärmeabsorbierende Einfluß der Dissoziation noch stärker zum Ausdruck.





# Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen

## XIII. Studien zur Berechnung von Dampfdruckkurven

Von

Georg Weißenberger, Fritz Schuster und Hermann Pamer

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1925)

Margules<sup>1</sup> hat als eine mögliche Lösung für die bekannte Differentialgleichung das Funktionspaar angegeben:

$$p_1 = P_1 (1-x)^\alpha \quad (1a)$$

$$p_2 = P_2 x^\alpha \quad (1b)$$

Er wies jedoch gleichzeitig darauf hin, daß diese Lösung den physikalischen Bedingungen nicht ganz entspricht. Lehfeld<sup>2</sup> fand in einzelnen Fällen genügende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment.

Auf der Suche nach einer Beziehung, welche den Verlauf von Dampfdruckkurven binärer Systeme richtig wiedergibt, haben wir auch dieses Funktionspaar einer näheren Prüfung unterzogen, indem wir es auf die Messungsergebnisse an den Systemen mit den Chlor-essigsäuren und mit den Pentachloräthan anwendeten und versuchten, die beiden Gleichungen entsprechend zu erweitern.

Aus (1a) ergibt sich

$$\alpha = \frac{\lg p_1 - \lg P_1}{\lg (1-x)} \quad (2a)$$

Wir berechneten aus den Meßresultaten nach (2a) das  $\alpha$  und mit dem Mittelwert von  $\alpha$  aus (1a) den Verlauf von  $p_1$ . Von achtzehn Systemen konnten auf diese Weise nur sechs in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment wiedergegeben werden.

Tabelle 1.

Monochloressigsäure—Aceton.

$$\alpha = 2.04.$$

$1-x$	$p$	$p\alpha$	$\Delta\alpha$
0.9	147.7	145.2	+2.5
0.8	114.5	114.5	—
0.7	84.0	87.2	—3.2
0.6	63.1	63.7	—0.6
0.5	42.7	44.0	—1.3

Tabelle 2.

Monochloressigsäure—Essigsäure-äthylester.

$$\alpha = 1.43.$$

$1-x$	$p$	$p\alpha$	$\Delta\alpha$
0.9	62.9	62.6	+0.3
0.8	52.0	52.9	—0.9
0.7	44.0	43.7	+0.3
0.6	35.0	35.0	—
0.5	26.0	25.8	+0.2

<sup>1</sup> Sitzungsber. d. Wr. Akad., [2] 104, 1243 (1895).

<sup>2</sup> Phil. Mag., (5) 46, 42 (1898).

Tabelle 3.

Dichloressigsäure—Benzol.

$\alpha = 0.557.$

$1-x$	$p$	$pa$	$\Delta\alpha$
0.9	69.5	65.9	-3.6
0.7	61.2	61.2	—
0.6	56.9	56.2	+0.7
0.5	52.9	52.0	+0.9
0.4	45.0	44.8	+0.2

Tabelle 4.

Pentachloräthan—Benzol.

$\alpha = 1.05.$

$1-x$	$p$	$pa$	$\Delta\alpha$
0.75	56.1	55.2	+0.9
0.5	36.2	36.1	+0.1
0.3	20.2	21.1	-0.9
0.2	13.0	13.8	-0.8

Tabelle 5.

Pentachloräthan—Essigsäureäthyl-  
ester.

$\alpha = 1.23.$

$1-x$	$p$	$pa$	$\Delta\alpha$
0.9	63.7	63.8	-0.1
0.6	35.6	38.2	-2.6
0.5	27.7	30.6	-2.9
0.4	20.6	23.2	-2.6
0.3	14.5	16.1	-1.6
0.2	9.4	9.7	-0.3

Tabelle 6.

Pentachloräthan—Aceton.

$\alpha = 1.45.$

$1-x$	$p$	$pa$	$\Delta\alpha$
0.9	155.6	154.2	+1.4
0.8	130.1	130.1	—
0.7	104.4	107.2	-2.8
0.6	82.8	83.8	-1.0
0.5	64.0	65.9	-1.9
0.4	47.4	47.7	-0.3
0.3	32.4	31.4	+1.0
0.2	19.6	17.5	+2.1

Die Systeme, in welchen wir Molekülverbindungen annehmen, unterscheiden sich von dem, in welchem keine solche vorhanden ist (Dichloressigsäure—Benzol) deutlich durch den Wert von  $\alpha$ . In allen Fällen von Nebenvalenzbetätigung ist  $\alpha$  größer als 1, bei diesem System jedoch erheblich kleiner.

Der Wert von  $\alpha$  nach (2a) ist nur bei den vorangeführten sechs Systemen konstant, bei den übrigen zeigt er einen Gang, der durch ein Maximum führt. Die Lage dieses Maximums entspricht einem einfachen Molverhältnis. Bei Annäherung an den reinen Stoff strebt  $\alpha$  einem Grenzwert zu, welcher sich leicht durch graphische Extrapolation für den Molbruch 1 bestimmen läßt. Man kann daher für  $\alpha$ , wie wir anlässlich der Prüfung einer anderen Dampfdruckgleichung gezeigt haben,<sup>1</sup> setzen:

$$\alpha = a + b(1-x)^m x^n, \quad (3)$$

worin  $a$  den Grenzwert,  $b$  eine neue Konstante und  $m$ , beziehungsweise  $n$  die Mohlzahlen darstellen, bei denen das Maximum eintritt.  $b$  läßt sich aus der letzten Beziehung leicht rechnen. Man kann aber auch aus zwei verschiedenen Konzentrationen  $b$  ermitteln, dann mit Hilfe des zugehörigen  $\alpha$  das  $a$  bestimmen und mit den Mittelwerten aus den Zahlen für  $a$  die Tension rechnen.

<sup>1</sup> Sitzungsber. d. Wr. Akad., (2) 133, 437 (1924).

Mit der erweiterten Formel

$$p_1 = P_1 (1-x)^{a+b} (1-x)^m x^n \quad (4)$$

konnten weitere zehn Systeme in befriedigender Übereinstimmung mit der Messung wiedergegeben werden. Bei den Systemen 7 bis 14 liegt das Maximum der  $\alpha$ -Werte ungefähr bei  $1-x = 0.33$ , der Berechnung liegt daher die Formel

$$p = P(1-x)^{a+b(1-x)x^2} \quad (5)$$

zugrunde. Das System 15 besitzt ein Maximum von  $\alpha$  bei 0.66, woraus sich die Formel

$$p = P(1-x)^{a+b(1-x)^2x} \quad (6)$$

ableitet und bei System 16 liegt das Maximum bei Molbruch 0.5, daher folgt

$$p = P(1-x)^{a+b(1-x)x}. \quad (7)$$

Tabelle 7.

Monochloressigsäure—Essigsäuremethylester.

$$a = 1.24; b = 4.07.$$

$1-x$	$p$	$p\alpha$	$\Delta\alpha$
0.9	148.1	148.5	-0.4
0.8	124.3	125.1	-0.8
0.7	98.8	99.6	-0.8
0.6	73.1	73.9	-0.8
0.5	54.0	50.6	+3.4

Tabelle 8.

Dichloressigsäure—Aceton.

$$a = 1.97; b = 6.85.$$

$1-x$	$p$	$p\alpha$	$\Delta\alpha$
0.9	147.6	145.0	+2.6
0.8	114.5	110.1	+4.4
0.7	81.0	76.3	+4.7
0.6	50.0	46.9	+3.1
0.5	21.0	25.3	-4.3
0.4	9.2	12.1	-2.9
0.3	4.0	5.0	-1.0
0.2	2.1	1.8	+0.3

Tabelle 9.

Dichloressigsäure—Essigsäuremethylester.

$$a = 1.95; b = 4.63.$$

$1-x$	$p$	$p\alpha$	$\Delta\alpha$
0.9	141.0	137.7	+3.3
0.8	109.4	105.3	+3.9
0.7	78.6	77.7	+0.9
0.6	50.0	50.2	-0.2
0.5	29.5	29.5	—
0.4	16.1	15.5	+0.6
0.3	7.6	7.2	+0.4
0.2	3.0	2.9	+0.1

Tabelle 10.

Dichloressigsäure—Essigsäureäthylester.

$$a = 1.72; b = 5.37.$$

$1-x$	$p$	$p\alpha$	$\Delta\alpha$
0.9	61.0	60.5	+0.5
0.8	49.0	47.8	+1.2
0.7	36.0	35.0	+1.0
0.6	23.5	23.2	+0.3
0.5	13.0	13.9	-0.9
0.4	6.8	7.5	-0.7
0.3	3.1	3.6	-0.5



Tabelle 11.

Trichloressigsäure—Aceton.

$$a = 1.85; b = 9.41.$$

$1-x$	$p$	$pa$	$\Delta a$
0.9	147.5	146.5	+1.0
0.8	112.6	111.0	+1.6
0.7	76.6	75.2	+1.4
0.6	40.0	44.0	-4.0

Tabelle 12.

Trichloressigsäure—Essigsäuremethylester.

$$a = 1.86; b = 7.54.$$

$1-x$	$p$	$pa$	$\Delta a$
0.9	143.8	138.6	+5.2
0.8	112.0	106.3	+5.7
0.7	79.2	73.9	+5.3
0.6	43.5	45.3	-1.8
0.5	20.7	24.3	-3.6

Tabelle 13.

Trichloressigsäure—Essigsäureäthylester.

$$a = 1.41; b = 12.4.$$

$1-x$	$p$	$pa$	$\Delta a$
0.9	72.0	62.1	-0.1
0.8	49.0	48.7	+0.3
0.7	33.3	33.4	-0.1
0.6	19.0	19.3	-0.3
0.5	9.5	9.4	+0.1

Tabelle 14.

Pentachloräthan—Essigsäuremethylester.

$$a = 1.92; b = 3.11.$$

$1-x$	$p$	$pa$	$\Delta a$
0.9	148.9	149.3	-0.4
0.8	126.3	127.3	-1.0
0.7	102.5	103.5	-1.0
0.6	79.8	79.3	+0.5
0.5	59.7	56.8	+2.9

Tabelle 15.

Monochloressigsäure—Äthyläther.

$$a = 0.858; b = 6.82.$$

$1-x$	$p$	$pa$	$\Delta a$
0.9	381.0	381.3	-0.3
0.8	299.0	300.6	-1.6
0.7	228.1	228.0	+0.1
0.6	176.4	173.7	+2.7
0.5	131.2	135.2	+4.0

Tabelle 16.

Pentachloräthan—Äthyläther.

$$a = 1.18; b = 2.09.$$

$1-x$	$p$	$pa$	$\Delta a$
0.9	383.2	382.9	+0.3
0.8	317.5	315.3	+2.2
0.7	248.7	248.0	+0.7
0.5	133.5	135.4	-1.9
0.4	93.2	94.6	-1.4
0.3	62.2	62.7	-0.5

Die beiden restlichen Systeme, Dichloressigsäure—Äthyläther und Trichloressigsäure—Äthyläther, machten die Anwendung komplizierterer Beziehungen notwendig, weshalb wir auf die Durchführung der Rechnung verzichteten.

# Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen

## XIV. Die Chlorphenole und das Bromoform

Von

Georg Weißenberger, Fritz Schuster und Julius Lielacher

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juni 1925)

Der Eintritt eines Halogenatoms in den Kern verändert die chemischen Eigenschaften des Phenols nur wenig, es ist jedoch nichts darüber bekannt, ob eine solche Substitution nicht etwa einen größeren Einfluß auf die Nebenvalenzbetätigung des Phenols ausübt. Wir haben daher eine Anzahl binärer Systeme untersucht, deren eine Komponente ein Chlorphenol war. Die Arbeitstemperatur betrug 20°. Die Systeme mit Methylalkohol und Benzol konnten nur bis zur Löslichkeitsgrenze verfolgt werden, ließen aber bis dorthin schon genau erkennen, von welcher Art der Kurvenverlauf sei.

Tabelle 1.

*p*-Chlorphenol—Aceton.

$1-x$	$p'$	$p$	$\Delta$
0.9	161.6	155.0	— 6.6
0.8	143.7	123.2	20.5
0.7	125.7	86.8	38.9
0.6	107.8	54.0	53.8
0.5	89.8	31.5	58.3
0.4	71.8	15.3	56.5
0.3	53.9	6.5	47.4
0.2	35.9	2.0	33.9
0.1	18.0	—	18.0

Tabelle 2.

*p*-Chlorphenol—Essigsäuremethylester

$1-x$	$p'$	$p$	$\Delta$
0.9	152.8	146.8	— 6.0
0.8	135.8	129.7	6.1
0.7	118.9	89.0	29.9
0.6	101.9	60.7	41.2
0.5	84.9	37.5	47.4
0.4	67.9	21.7	46.2
0.3	50.9	9.9	41.0
0.2	34.0	3.5	30.5
0.1	17.0	1.0	16.0

Tabelle 3.

*p*-Chlorphenol—Methylalkohol.

$1-x$	$p'$	$p$	$\Delta$
0.9	86.4	82.0	— 4.4
0.8	76.8	65.9	10.9
0.7	67.2	50.0	17.2
0.6	57.6	34.0	23.6
0.5	48.0	25.3	22.7

Tabelle 4.

*p*-Chlorphenol—Benzol.

$1-x$	$p'$	$p$	$\Delta$
0.9	67.2	68.2	+ 1.0
0.8	59.7	63.2	4.5
0.7	52.3	59.0	6.7
0.6	44.8	53.8	9.0
0.5	37.3	46.7	9.4

In den Tabellen stellt  $p'$  den nach Raoult-van't Hoff berechneten Dampfdruck dar.

Wie ersichtlich, gibt das *p*-Chlorphenol mit Alkoholen, Estern und Ketonen negative, mit aromatischen hingegen positive Kurven. Es zeigt also qualitativ genau dasselbe Verhalten wie das Phenol selbst. Dies wird auch quantitativ bestätigt, wenn man die Stärke der Nebervalenzbindung untersucht. Um sich ein Bild davon zu machen, braucht man bloß  $\vartheta_{\max}$  für die entsprechenden Systeme mit Phenol und mit *p*-Chlorphenol rechnen und erhält folgende Gegenüberstellung:

Tabelle 5.

	Phenol	<i>p</i> -Chlorphenol
Aceton .....	0.69	0.65
Methylalkohol .....	0.43	0.41

*p*-Chlorphenol wirkt also fast ebenso kräftig wie Phenol selbst, die  $\vartheta$ -Werte sind nur wenig von einander verschieden. Der Eintritt des Chloratoms macht sich jedoch in einer veränderten Zusammensetzung der gebildeten Molekülverbindung geltend. Bei den Systemen mit Phenol weisen alle Eigenschaften darauf hin, daß zwei Moleküle Phenol mit einem Molekül der anderen Komponente zusammentreten. Die Differenzkurven der Systeme mit *p*-Chlorphenol sind nun nahezu symmetrisch zur Mittellinie des Diagrammes und das Minimum liegt ungefähr bei Molbruch 0.5. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die Molekülverbindungen des *p*-Chlorphenols im Gegensatz zu denen des Phenols dem Typus 1:1 angehören. Diese Anschauung wird bestärkt durch die Untersuchungen Bramley's<sup>1</sup>, der durch Aufnahme des Schmelzdiagrammes des Systems *o*-Chlorphenol—Aceton nachweisen konnte, daß die beiden Komponenten nur eine einzige Verbindung eingehen und daß diese dem Typus 1:1 entspricht.

Während nun das *p*-Chlorphenol mit den sauerstoffhaltigen Körpern negative Kurven liefert, ergibt das System mit Benzol eine positive Abweichung. Dies entspricht wieder vollkommen dem Verhalten des Phenols. Wir können daher zusammenfassend sagen, daß die Nebervalenzbetätigung des Phenols durch Eintritt eines Chloratoms qualitativ nicht verändert wird. Auch die Stärke des Restvalenzkraftfeldes bleibt ungefähr gleich; das Chloratom bewirkt jedoch insofern eine Veränderung, als die Molekülverbindungen der Chlorphenole wahrscheinlich sämtlich dem Typus 1:1 zugezählt werden müssen.

Wir haben früher gezeigt, daß die Gruppe  $-\text{CCl}_3$  ein Restvalenzkraftfeld besitzt. Es war nun von Interesse, zu untersuchen, wie sich dasselbe bei Ersatz der Chloratome durch das schwerere Brom verhält. Zu diesem Zwecke prüften wir eine Anzahl binärer Systeme, deren eine Komponente das Bromoform war. Es erschien uns aus verschiedenen Gründen wünschenswert, die Resultate sowohl

<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc., 109, 469 (1916).



auf die Raoult-van't Hoff'sche als auch auf die van Laar'sche Dampfdruckkurve zu beziehen und da die van der Waals'schen Konstanten für Bromoform nicht bekannt waren, mußten wir sie berechnen. Wir benutzten die von Lewis angegebene Formel und die von Perkins<sup>1</sup> bestimmten Dichten des Bromoforms bei 15 und 25°, woraus folgt:

$$a = 12.9$$

$$b = 0.0731$$

die spezifische Wärme des Bromoforms, welche wir für die Kurven der Mischungswärme benötigten, bestimmten wir in unserer Versuchsanordnung nach dem Mischungsverfahren zwischen 18 und 50° zu 0.124. Die Berechnung der Mischungswärmen nahmen wir nach der van Laar gegebenen Gleichung

$$w' = \frac{x(1-x)}{(1+r)(1+rx)} \cdot a$$

vor, um jedoch den Fehlern auszuweichen, welche dadurch zustandekommen, daß nach dieser Formel die Wärmeabgabe bei einer exothermen Reaktion mit negativem Vorzeichen belegt wird, setzten wir allgemein

$$w = -w',$$

d. h., im folgenden wird unter positiver Wärmetönung immer die Wärmeabgabe aus dem System, unter negativer Mischungswärme die Wärmeabsorption verstanden.

Der Dampfdruck, der sich aus der van Laar'schen Beziehung unter der Annahme errechnet, daß beide Komponenten monomer sind und sich bei der Mischung normal verhalten, wird in den nachstehenden Tabellen mit  $p'_L$  bezeichnet,  $p'_R$  ist der Dampfdruck nach der Formel von Raoult-van't Hoff und  $\Delta_L$ , beziehungsweise  $\Delta_R$  sind die entsprechenden Abweichungen des experimentell bestimmten Dampfdrucks  $p$  gegenüber den errechneten Werten.  $w_L$  bedeutet die Wärmetönung, die sich aus der van Laar'schen Formel ergibt, wenn beide Stoffe normales Verhalten aufweisen,  $w_{\text{gef.}}$  ist die Wärmetönung, welche das Experiment ergibt.

Die Ursache, warum wir die Systeme mit Bromoform einer so eingehenden Prüfung unterzogen, liegt darin, daß die klassischen Systeme des Chloroformes in dieser Hinsicht mancherlei zu wünschen übrig ließen und wir für spätere Rechnungen sicheres Material sammeln wollten.

Tabelle 6.

Bromoform—Aceton.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta_L$	$\Delta_R$	$w_L$	$w_{\text{gef.}}$
0.9	161.7	161.6	158.2	— 3.5	— 3.4	0.008	128
0.8	143.7	143.7	132.2	11.5	11.5	0.014	213
0.7	125.8	125.7	109.1	16.7	16.6	0.018	275

<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc., 45, 533 (1892).

Fortsetzung zu Tabelle 6.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta_L$	$\Delta_R$	$w_L$	$w_{\text{gef.}}$
0.6	107.8	107.8	86.1	-21.7	-21.7	0.021	317
0.5	89.9	89.8	67.2	22.7	22.6	0.021	335
0.4	71.9	71.8	50.2	21.7	21.6	0.019	330
0.3	54.0	53.9	34.0	20.0	19.9	0.017	295
0.2	36.0	35.9	22.4	13.6	13.5	0.012	227
0.1	18.0	18.0	11.3	6.7	6.7	0.007	130

Die Betrachtung dieser Tabelle zeigt zunächst, daß die Dampfdrucke, welche nach van Laar berechnet sind, mit denen, welche sich nach der Formel Raoult-van't Hoff's ergeben, vollständig zusammenfallen. Die Differenzkurven  $\Delta_L$  und  $\Delta_R$  decken einander. Sie sind nahezu symmetrisch gebaut und besitzen ein flaches Minimum bei Molbruch 0.5. Die nach van Laar unter der Annahme normalen Verhaltens normaler Komponenten berechnete Mischungswärme ist, wie zu erwarten, positiv, aber unmeßbar klein. Das Experiment hingegen läßt eine nicht unbeträchtliche Wärmetönung erkennen. Die Kurve der Wärmetönung ist positiv, nahezu symmetrisch und durch ein Maximum in der Nähe von Molbruch 0.5 ausgezeichnet. Das Maximum liegt nicht streng in der Mitte, weil den beteiligten Substanzen eine Assoziation zukommt, deren Wärme absorbierende Wirkung die Lage des Maximums ungleichmäßig verschiebt.

Die vorliegenden Resultate lassen sich also dahingehend zusammenfassen, daß im System Bromoform—Aceton eine Molekülverbindung entsteht und daß dieselbe, ganz in Analogie zu der entsprechenden Molekülverbindung des Chloroforms dem Typus 1:1 angehört.

Tabelle 7.

Bromoform—Essigsäuremethylester.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta_L$	$\Delta_R$	$w_L$	$w_{\text{gef.}}$
0.9	152.8	152.8	150.0	-2.8	-2.8	0.11	62
0.8	135.9	135.8	128.1	7.8	7.7	0.19	123
0.7	118.9	118.9	107.2	11.7	11.7	0.24	180
0.6	102.0	101.9	87.6	14.4	14.3	0.27	230
0.5	85.0	84.9	70.1	14.9	14.8	0.28	265
0.4	68.0	67.9	54.0	14.0	13.9	0.26	265
0.3	51.1	50.9	40.3	10.8	10.6	0.23	227
0.2	34.1	34.0	26.7	7.4	7.3	0.17	162
0.1	17.0	17.0	13.3	3.7	3.7	0.09	90

Auch bei diesem Systeme fallen die Dampfdruckkurven nach van Laar und nach Raoult-van't Hoff zusammen. Die  $\Delta$ -Kurve ist nahezu symmetrisch und besitzt ein Minimum bei Molbruch 0.5. Die theoretische Mischungswärme, wenn keinerlei Verbindung eintreten würde, ist außerordentlich klein, die tatsächlich auftretende



Wärmeabgabe aus dem System jedoch ziemlich beträchtlich. Das Maximum der  $w$ -Kurve, die annähernd symmetrisch gebaut ist, liegt nahe bei Molbruch 0.5. Die Assoziation der Komponenten, die sich in ungleicher Weise geltend macht, verschiebt es ein wenig.

Tabelle 8.

## Bromoform—Äthyläther.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta_L$	$\Delta_R$	$w_L$	$w_{\text{gef.}}$
0.9	399.1	398.2	391.5	-7.6	-6.7	-0.49	178
0.8	357.4	353.9	337.4	20.0	16.5	0.89	302
0.7	316.6	309.7	280.8	35.8	28.9	1.17	403
0.6	276.2	265.4	224.8	51.4	40.6	1.35	489
0.5	235.6	221.2	174.7	60.9	46.5	1.41	543
0.4	194.0	177.0	131.2	62.8	45.8	1.36	517
0.3	150.7	132.7	95.7	55.0	37.0	1.20	437
0.2	104.7	88.5	63.4	41.3	25.1	0.92	355
0.1	54.9	44.2	31.2	23.7	13.0	0.52	200

Bei dem vorstehenden System fallen die beiden theoretischen Dampfdruckkurven nicht mehr zusammen, sondern die van Laar'sche liegt etwas über der Raoult-van't Hoff'schen, die Abweichung ist aber recht gering. Entsprechend dem Unterschied in den beiden Kurven decken sich die  $\Delta$ -Kurven auch nicht mehr. Die Differenzkurve nach Raoult-van't Hoff ist nahezu symmetrisch mit einem Minimum bei Molbruch 0.5, die  $\Delta_L$ -Kurve liegt tiefer, hat ein stärker ausgeprägtes Minimum und ist weniger symmetrisch, zeigt aber ebenfalls das Minimum nahe bei 0.5. In Übereinstimmung damit steht das Verhalten der Mischungswärme. Bei normalem Verhalten dürfte nach van Laar nur eine ganz geringe negative Wärmetönung auftreten, das Experiment gibt aber eine starke positive Mischungswärme. Die Kurve der Wärmetönung ist vollkommen symmetrisch zur Mittellinie des Diagrammes und zeigt ein Maximum bei Molbruch 0.5.

Ebenso wie beim Chloroform entstehen also in den binären Systemen des Bromoforms mit Ketonen, Estern und Äthern Molekülverbindungen, die dem allgemeinen Typus 1:1 angehören. Im System Bromoform—Äthyläther ist schon von Dolezalek und Schulze<sup>1</sup> eine derartige Molekülverbindung angenommen worden.

Es läßt sich nun auch die Frage nach der relativen Stärke, welche dem Restvalenzkraftfeld zukommt, beantworten, indem man wieder  $\vartheta_{\text{max}}$  berechnet. Da die Messungen an den entsprechenden Systemen des Chloroforms entweder überhaupt nicht vorlagen oder doch für eine vergleichende Untersuchung nicht geeignet waren, haben wir diese Systeme nach unserer Weise geprüft und folgende Resultate erhalten:

<sup>1</sup> Zeitschr. f. phys. Chem., 98, 403 (1921).



Tabelle 9.

System	$p'_R$	$p$	$\Delta_R$
Chloroform—Aceton.....	89·8	20·7	—69·1
Chloroform—Essigsäuremethylester .....	84·9	12·9	72·0
Chloroform—Äthyläther .....	221·2	89·2	132·0

Die Werte gelten sämtlich für Molbruch 0·5, bei welchem das Minimum der  $\Delta$ -Kurven liegt.

Unter Zugrundelegung der angeführten Ergebnisse errechnen sich die Werte für  $\vartheta$  folgendermaßen:

Tabelle 10.

	Chloroform	Bromoform
Aceton .....	0·77	0·25
Essigsäuremethylester .....	0·85	0·18
Äthyläther .....	0·60	0·21

Man sieht sofort, daß die Stärke des Nebenvalenzkraftfeldes im Bromoform beträchtlich schwächer ist als im Chloroform. Die Schwächung ist nicht gleichmäßig, da z. B. beim Essigsäuremethylester ein größerer Rückgang zu beobachten ist als beim Aceton. Es zeigt sich aber deutlich, daß das größere Bromatom das Kohlenstoffatom weitgehender absättigt als das relativ kleine Chloratom.

# Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen

## XV. Aromatische Amine

Von

Georg Weißenberger, Fritz Schuster und Julius Lielacher

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juni 1925)

Über die Nebenvalenzbetätigung aromatischer Amine ist noch sehr wenig bekannt. Wrózinsky und Guye<sup>1</sup> haben durch thermische Analyse des Systems Anilin—Essigsäureäthylester die Anwesenheit dreier verschiedener Verbindungen nachgewiesen, und zwar 1:1, 2:1 und 2:3. Tsakalotos und Guye<sup>2</sup> konnten durch Untersuchung des Systems Anilin—Chloroform die Abwesenheit von Molekülverbindungen feststellen. Wir haben daher die Untersuchung binärer Systeme mit aromatischen Aminen und deren Derivaten in den Kreis unserer Arbeiten aufgenommen. Die Arbeitstemperatur betrug wieder 20°. Außer den schon früher angeführten Werten für die spezifische Wärme der Komponenten gelangten noch folgende zur Anwendung:

Anilin .....	20°	0·5153
Chloroform .....	18°	0·2374
Dimethylanilin.....	8—82°	0·4435
Methylalkohol.....	20°	0·6006

Tabelle 1.

Anilin—Aceton.

1—x	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta_{L,R}$	$w'$	$w$
0·9	161·6	161·6	157·2	— 4·4	0·002	88
0·8	143·7	143·7	130·1	13·6	0·003	170
0·7	125·7	125·7	104·9	20·8	0·004	243
0·6	107·8	107·8	83·2	24·6	0·005	297
0·5	89·8	89·8	63·2	26·6	0·005	320

<sup>1</sup> Journ. Chim. Phys., 8, 189 (1910).

<sup>2</sup> Journ. Chim. Phys., 8, 340 (1910).

<sup>3</sup> Griffith, Proc. Phys. Soc., 13, 234 (1894).

<sup>4</sup> Forch, Ann. d. Phys., 4, 12, 202 (1903).

<sup>5</sup> Schiff, Zeitschr. f. phys. Chem., 1, 376 (1887).

<sup>6</sup> Régnault, Ann. d. Chim., 3, 9, 332 (1843).

## Fortsetzung zu Tabelle 1.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta L, R$	$w'$	$w$
0.4	71.9	71.8	47.1	24.7	0.004	311
0.3	53.9	53.9	32.1	21.8	0.004	280
0.2	35.9	35.9	18.9	17.0	0.003	232
0.1	18.0	18.0	8.3	9.7	0.002	153

Die Dampfdruckkurven nach van Laar und nach Raoult-van't Hoff fallen vollständig zusammen. Die Abweichungen der experimentellen Kurve davon sind negativ, die  $\Delta$ -Werte nehmen einen Verlauf, der eine bemerkenswerte Symmetrie aufweist und beim Molbruch 0.5 ein Minimum besitzt. Die Mischungswärme nach van Laar wäre, wenn keine Verbindung einträte, unmeßbar klein, die tatsächlich gemessene Kurve ist jedoch stark positiv, nahezu symmetrisch und durch ein Maximum bei 0.5 ausgezeichnet. Man darf daher schließen, daß in diesem System eine Molekülverbindung vom Typus 1:1 besteht.

In den Tabellen bedeutet  $w'$  die nach van Laar berechnete Wärmetönung unter der Voraussetzung des normalen Verhaltens der Komponenten,  $w$  hingegen ist die tatsächlich gemessene Wärmetönung, die bei Wärmeabgabe aus dem System positiv gezählt wurde.

## Tabelle 2.

## Anilin—Essigsäuremethylester.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta L, R$	$w'$	$w$
0.9	152.8	152.8	150.8	— 2.0	0.001	83
0.8	135.8	135.8	131.9	3.9	0.002	117
0.7	118.9	118.9	110.9	8.0	0.002	137
0.6	101.9	101.9	91.0	10.9	0.003	139
0.5	84.9	84.9	73.3	11.6	0.003	135
0.4	67.9	67.9	55.2	12.7	0.002	126
0.3	50.9	50.9	39.2	11.7	0.002	109
0.2	34.0	34.0	25.8	7.2	0.002	84
0.1	17.0	17.0	13.1	2.9	0.001	52

Die beiden theoretischen Dampfdruckkurven fallen zusammen. Die  $\Delta$ -Kurve hat ein Minimum bei 0.4, die Kurve der Mischungswärme ein Maximum bei 0.6. Die Verschiebung, welche wir im gleichen Sinne wiederholt beobachtet haben, wird durch die Assoziation der Komponenten hervorgerufen, und zwar entspricht immer einer Verschiebung des Minimums der Dampfdruckdifferenzkurve nach den kleineren Molbrüchen eine solche des Maximums der Wärmetönung nach höheren Molbrüchen und umgekehrt. Die gebildete Molekülverbindung gehört offenbar dem Typus 1:1 an.



Tabelle 3.

## Anilin—Methylalkohol.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta L$	$\Delta R$	$w'$	$w$
0.9	88.8	86.4	87.2	— 1.6	0.8	— 3.1	8
0.8	84.1	76.8	79.6	4.5	2.8	4.9	22
0.7	79.7	67.2	71.3	8.4	4.1	5.9	39
0.6	74.4	57.6	63.2	11.2	5.6	6.2	53
0.5	67.6	48.0	54.9	12.7	6.9	6.0	55
0.4	58.8	38.4	46.2	12.6	7.8	5.3	43
0.3	47.8	28.8	37.4	10.4	8.6	4.4	27
0.2	34.4	19.2	28.4	6.0	9.2	3.1	14
0.1	18.5	9.6	16.6	1.9	7.0	1.7	8

Dieses System ist insofern interessant, als es zeigt, daß die Beziehung auf die Raoult-van't Hoff'sche Kurve manchmal nicht verläßlich ist. Gegenüber dieser hätte das System eine positive Dampfdruckkurve. Nun zeigt aber die Messung der Mischungswärme eine positive, wenn auch kleine Wärmetönung an. Dies veranlaßt, die strengere Rechnung nach van Laar durchzuführen und man erkennt, daß das System gegenüber der van Laar'schen Kurve negativ ist, in Übereinstimmung mit der Wärmetönung. Die van Laar'sche Differenzkurve ist symmetrisch und hat ein Minimum bei 0.45, die Kurve der Mischungswärme ist symmetrisch und hat das Maximum bei 0.55. Auch hier stimmt der vorhin erörterte Verschiebungssinn bei vorhandener Assoziation der Komponenten. Die Molekülverbindung gehört dem Typus 1:1 an. Die Restvalenzbetätigung ist nur schwach.

Tabelle 4.

## Anilin—Chloroform.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta L$	$\Delta R$	$w'$	$w$
0.9	144.4	144.4	144.4	—	—	0.004	—
0.8	128.4	128.4	129.4	+ 1.0	+ 1.0	0.006	—
0.7	112.4	112.3	112.4	—	+ 0.1	0.008	—
0.6	96.3	96.3	97.0	+ 0.7	+ 0.7	0.009	—
0.5	80.3	80.2	79.3	— 1.0	— 0.9	0.010	2
0.4	64.2	64.1	64.5	+ 0.3	+ 0.4	0.009	—
0.3	48.2	48.1	47.6	— 0.6	— 0.5	0.008	3
0.2	32.1	32.1	32.1	—	—	0.006	—
0.1	16.1	16.1	16.1	—	—	0.003	—

Im System Anilin—Chloroform fällt die experimentell ermittelte Dampfdruckkurve vollständig mit der nach van Laar und der nach Raoult-van't Hoff zusammen. Das System zeigt den seltenen Fall vollkommen normalen Verhaltens. Dementsprechend ist die Mischungswärme durchwegs unmeßbar klein, wie die Theorie es verlangt. In diesem System liegt daher keine Molekülverbindung vor.

Tabelle 5.  
Anilin Benzol.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta_{L,R}$	$w'$	$w$
0.9	67.2	67.2	69.0	1.8	0.02	— 75
0.8	59.8	59.7	63.6	3.8	0.04	125
0.7	52.3	52.3	58.3	6.0	0.05	155
0.6	44.9	44.8	53.2	8.3	0.06	170
0.5	37.4	37.3	47.4	10.0	0.06	168
0.4	30.0	29.9	41.9	11.9	0.05	155
0.3	22.5	22.4	35.8	13.4	0.05	128
0.2	15.0	14.9	27.4	12.5	0.04	90
0.6	7.5	7.5	15.1	7.6	0.02	50

Gegenüber den beiden einander deckenden theoretischen Dampfdrucklinien zeigt die gemessene Kurve positive Abweichungen, auf Assoziationen hinweisend. Ganz entsprechend wurde die Mischungswärme gefunden. Während für nicht assoziierte Komponenten nur eine äußerst kleine Mischungswärme zu erwarten war, zeigt das Experiment eine ziemlich starke negative Wärmetönung, zweifellos daher rührend, daß in dem untersuchten System bei der Mischung Komplexe zerfallen. Hält man dieses Resultat mit dem vorhergehenden (Tab. 4) zusammen, so wird man zur Anschauung geführt, daß im Benzol trotz verschiedener, anscheinend gegenteiliger Befunde, dennoch eine merkliche Assoziation vorliegen muß. Wir haben Andeutungen solcher Assoziationen im Benzol schon wiederholt aufgefunden.

Tabelle 6.  
Dimethylanilin—Aceton.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta_L$	$\Delta_R$	$w'$	$w$
0.9	162.4	161.6	(161.5)	(-0.9)	(-0.1)	0.51	— 6
0.8	145.9	143.7	146.2	0.3	2.5	0.79	15
0.7	129.4	125.7	130.0	0.6	4.3	0.88	24
0.6	112.9	107.8	114.2	1.3	6.4	0.90	31
0.5	95.7	89.8	95.8	0.1	6.0	0.83	33
0.4	78.0	71.8	78.8	0.8	7.0	0.71	30
0.3	59.5	53.9	61.8	2.3	7.9	0.55	20
0.2	40.4	35.9	44.1	3.7	8.2	0.38	10
0.1	20.6	18.0	20.6	0.1	2.6	0.19	3

Das System ist positiv, im Gegensatz zu dem entsprechenden System beim unsubstituierten Amin. Die geringe negative Mischungswärme deutet auf Komplexzerfall hin.

Tabelle 7.

## Dimethylanilin—Essigsäuremethylester.

$w$	$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta_L$	$\Delta_R$	$w'$	$w$
75	0.9	153.4	152.8	154.0	0.6	1.2	0.5	— 38
25	0.8	137.8	135.8	138.3	0.5	2.5	0.9	61
55	0.7	122.3	118.9	124.0	1.7	5.1	1.1	75
70	0.6	106.6	101.9	108.3	1.7	6.5	1.2	82
88	0.5	90.4	84.9	92.0	1.6	7.1	1.2	84
55	0.4	73.7	67.9	77.2	3.5	9.3	1.1	82
28	0.3	56.4	50.9	66.3	4.9	10.4	0.9	76
00	0.2	38.3	34.0	45.7	7.4	11.7	0.7	61
50	0.1	19.5	17.0	23.6	4.1	6.6	0.4	39

Während beim Anilin auch der Ester eine negative Kurve ergibt, bleibt die Reaktion beim Dialkylamin aus. Die Dampfdruckkurve ist positiv, die Mischungswärme negativ. In diesem System sind Molekülverbindungen nicht anzunehmen.

Tabelle 8.

## Dimethylanilin—Methylalkohol.

$w$	$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta_L$	$\Delta_R$	$w'$	$w$
46	0.9	( 94.2)	86.4	88.0	(— 6.2)	1.6	7.2	— 46
118	0.8	( 98.4)	76.8	82.3	( 16.1)	5.5	10.8	118
182	0.7	(102.4)	67.2	79.3	( 23.1)	12.1	12.3	182
230	0.6	(103.4)	57.6	78.6	( 24.8)	21.0	12.4	230
244	0.5	(100.0)	48.0	79.3	( 20.7)	31.3	11.6	244
232	0.4	( 95.2)	38.4	78.4	( 16.8)	40.0	10.3	232
194	0.3	( 80.9)	28.8	72.6	( 8.3)	43.8	8.2	194
140	0.2	57.2	19.2	64.5	7.3	45.3	5.7	140
71	0.1	31.5	9.6	46.5	16.0	36.9	3.0	71

Das System Dimethylanilin—Methylalkohol ist gegenüber der Raoult-van't Hoff'schen Kurve positiv und demgemäß ist die Mischungswärme negativ. Berechnet man es aber nach van Laar so erhält man eine Differenzkurve, die zum Teil positiv, zum Teil negativ ist. Ein derartiger Kurvenverlauf ist aber höchst zweifelhaft. Tatsächlich sieht man sofort die Unrichtigkeit desselben, wenn man die van Laar-Werte mit der Dampfdruckkurve des einen Methylalkohols vergleicht. Man erhält nämlich Partialdrucke, die höher sind als der Dampfdruck des Methylalkohols selbst, was natürlich unmöglich ist. Offenbar kommt der Fehler dadurch zustande, daß die der Rechnung zugrunde liegenden van der Waal'schen Konstanten ungenau sind. Wir haben daher die unzutreffenden Werte eingeklammert.



Im System Dimethylanilin—Methylalkohol ist keine Molekülverbindung anzunehmen, die kräftige negative Wärmetönung deutet vielmehr auf eine nicht unbeträchtliche Assoziation hin.

Tabelle 9.

## Dimethylanilin—Chloroform.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta_L$	$\Delta_R$	$w'$	$w$
0.9	144.5	144.4	140.8	— 3.7	— 3.6	0.02	150
0.8	128.5	128.4	115.1	13.4	13.2	0.04	226
0.7	112.5	112.3	91.7	20.8	20.6	0.05	266
0.6	96.5	96.3	71.5	25.0	24.8	0.06	280
0.5	80.5	80.2	54.3	26.2	25.9	0.06	274
0.4	64.4	64.2	40.2	24.2	24.0	0.05	248
0.3	48.4	48.1	28.6	19.8	19.5	0.04	205
0.2	32.3	32.1	17.3	15.0	14.8	0.03	150
0.1	16.2	16.1	8.6	7.5	7.5	0.02	81

Die beiden theoretischen Dampfdrucklinien fallen zusammen. Die  $\Delta$ -Kurve ist negativ, die Mischungswärme positiv. Das Minimum der Differenzkurve liegt bei Molbruch 0.5, das Maximum der Wärmetönung ist etwas verschoben, es liegt bei 0.6. Die gebildete Molekülverbindung dürfte also dem Typus 1:1 zuzuzählen sein.

Tabelle 10.

## Dimethylanilin—Benzol.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta_L$	$\Delta$	$w'$	$w$
0.9	67.3	67.9	67.4	0.1	0.2	0.29	— 3
0.8	60.2	59.7	60.2	0.1	0.5	0.49	12
0.7	53.0	52.3	53.3	0.3	1.0	0.62	17
0.6	45.9	44.8	46.1	0.2	1.2	0.68	19
0.5	38.6	37.3	38.8	0.2	1.5	0.68	21
0.4	31.3	29.9	31.5	0.2	1.6	0.63	23
0.3	23.7	22.4	24.1	0.4	1.7	0.53	22
0.2	16.0	14.9	16.5	0.5	1.6	0.39	19
0.1	8.1	7.5	8.3	0.2	0.8	0.21	12

Das System ist hinsichtlich der Dampfdruckkurve positiv, hinsichtlich der Mischungswärme negativ, es ist daher die Bildung einer Molekülverbindung nicht anzunehmen.

Überblicken wir nun die gesamten Resultate, so ergibt sich eine interessante Analogie zu den Phenolen. Die aromatischen Amine verhalten sich bezüglich ihrer Nebervalenzbetätigung ebenso wie die Phenole, die Dialkylamine so wie die Phenoläther. Die Gruppe  $-\text{NH}_2$  spielt bei den aromatischen Aminen hinsichtlich des Restvalenzkraftfeldes dieselbe Rolle wie die OH-Gruppe bei den Phenolen,

daher geben die Amine mit Estern, Ketonen und Alkoholen Molekülverbindungen, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Chloroform jedoch nicht. Werden aber die Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Alkyle ersetzt, so treten dieselben Erscheinungen auf, die wir bei den Phenoläthern beobachtet haben. Die Nebenvalenzbetätigung gegenüber den sauerstoffhaltigen Komponenten verschwindet, hingegen tritt eine neue gegenüber Chloroform auf. In Analogie zu den Phenolen dürfen wir schließen, daß das Restvalenzkraftfeld bei den Aminen wesentlich an den Wasserstoffatomen der Amidogruppe lokalisiert ist, während nach Substitution derselben das Kraftfeld vom Stickstoff beherrscht wird. Bezüglich der Verbindungen, welche die Gruppe  $-\text{CCl}_3$  enthalten, ergibt sich aus den vorliegenden Resultaten, daß diese Gruppe auch auf Dialkylaminstickstoff anspricht. Das Restalvenzkraftfeld der aromatischen Amine und ihrer Derivate ist bedeutend schwächer als das der Phenole.

Es ist die Aufgabe der Chemie, die Naturgesetze der Materie zu entdecken und zu erklären. Die Chemie ist die Wissenschaft, die sich mit der Zusammensetzung, den Eigenschaften und den Veränderungen der Materie beschäftigt. Sie ist eine der ältesten Wissenschaften, die es gibt, und hat in der Geschichte der Menschheit eine wichtige Rolle gespielt. Die Chemie ist heute eine der wichtigsten Wissenschaften, die es gibt, und hat in der modernen Welt eine große Bedeutung erlangt. Sie ist die Grundlage für viele andere Wissenschaften, wie die Physik, die Biologie und die Medizin. Die Chemie ist auch eine der wichtigsten Wissenschaften, die für das Wohlbefinden der Menschheit von Bedeutung ist. Sie ist die Grundlage für die Herstellung von vielen Dingen, die wir im täglichen Leben brauchen, wie Nahrung, Kleidung und Medikamente. Die Chemie ist also eine Wissenschaft, die uns hilft, die Welt um uns herum besser zu verstehen und zu verbessern.

Die Chemie ist eine Wissenschaft, die sich mit der Zusammensetzung, den Eigenschaften und den Veränderungen der Materie beschäftigt. Sie ist eine der ältesten Wissenschaften, die es gibt, und hat in der Geschichte der Menschheit eine wichtige Rolle gespielt. Die Chemie ist heute eine der wichtigsten Wissenschaften, die es gibt, und hat in der modernen Welt eine große Bedeutung erlangt. Sie ist die Grundlage für viele andere Wissenschaften, wie die Physik, die Biologie und die Medizin. Die Chemie ist auch eine der wichtigsten Wissenschaften, die für das Wohlbefinden der Menschheit von Bedeutung ist. Sie ist die Grundlage für die Herstellung von vielen Dingen, die wir im täglichen Leben brauchen, wie Nahrung, Kleidung und Medikamente. Die Chemie ist also eine Wissenschaft, die uns hilft, die Welt um uns herum besser zu verstehen und zu verbessern.

Table with 5 columns and 10 rows of data.

1	2	3	4	5
6	7	8	9	10
11	12	13	14	15
16	17	18	19	20
21	22	23	24	25
26	27	28	29	30
31	32	33	34	35
36	37	38	39	40
41	42	43	44	45
46	47	48	49	50

Die Chemie ist eine Wissenschaft, die sich mit der Zusammensetzung, den Eigenschaften und den Veränderungen der Materie beschäftigt. Sie ist eine der ältesten Wissenschaften, die es gibt, und hat in der Geschichte der Menschheit eine wichtige Rolle gespielt. Die Chemie ist heute eine der wichtigsten Wissenschaften, die es gibt, und hat in der modernen Welt eine große Bedeutung erlangt. Sie ist die Grundlage für viele andere Wissenschaften, wie die Physik, die Biologie und die Medizin. Die Chemie ist auch eine der wichtigsten Wissenschaften, die für das Wohlbefinden der Menschheit von Bedeutung ist. Sie ist die Grundlage für die Herstellung von vielen Dingen, die wir im täglichen Leben brauchen, wie Nahrung, Kleidung und Medikamente. Die Chemie ist also eine Wissenschaft, die uns hilft, die Welt um uns herum besser zu verstehen und zu verbessern.

Geo

öffe  
Rin  
inzw  
gen

wan  
die  
holz  
Lite

(1 c  
Vers  
ergal

Unv  
ergi  
wei  
wes  
wed  
nad  
sch  
in I  
dies  
vero

mit



## Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

### X. Zur Chemie der Rinden

#### II. Mitteilung

Gemeinsam mit jüngeren Fachgenossen herausgegeben von

Julius Zellner

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. April 1925)

Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung einer früher veröffentlichten Untersuchung<sup>1</sup> über die chemischen Bestandteile der Rinden. Um eine etwas breitere Vergleichsbasis zu gewinnen, ist inzwischen das Studium einer Reihe weiterer Rinden in Angriff genommen worden, worüber später berichtet wird.

#### 4. Ulme (*Ulmus campestris* L.).

(Bearbeitet von Recha Engelberg.)

Das Material stammte aus dem Liechtensteinpark in Wien und war im Oktober in einer Menge von etwa 7 kg gesammelt worden; die Rinde stammte von einem älteren Baum und war daher schon holzig und arm an löslichen Stoffen. Die geringfügige, einschlägige Literatur, meist älteren Datums, findet sich bei Wehmer.<sup>2</sup>

##### 1. Der Petrolätherauszug bildet eine braune halbfeste Masse.

6.5593 g, sorgfältig getrockneten Rohfettes verbrauchten 5.8 cm<sup>3</sup> Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0.02854 g KOH) zur Neutralisation und 19.77 cm<sup>3</sup> derselben Lauge zur Verseifung, daher Säurezahl 25.2 und Verseifungszahl 111.3; obige Substanzmenge ergab 2.6052 g = 39.72% unverseifbare Stoffe.

Das Rohfett wurde mit alkoholischem Kali verseift, und das Unverseifbare mit Äther aufgenommen. Der gelbe Ätherrückstand ergibt nach dem Umkrystallisieren aus Essigester und Alkohol eine weiße, krystallinische Substanz von der Schmelzlinie 100 bis 120°, wesentlich aus zwei Körpern bestehend. Die Trennung erfolgt entweder so, daß man aus Essigester krystallisieren läßt, wobei sich nadelförmige Krystalle und kleine kugelige Krystallaggregate ausscheiden, auf weiteren Zusatz von Essigester gehen die ersteren in Lösung; oder man löst das Stoffgemisch in Petroläther und läßt diesen in einem lose verschlossenen Erlenmeyerkolben langsam verdunsten, wobei hauptsächlich die kugeligen Aggregate ausfallen.

Wesentlich für den Erfolg ist in beiden Fällen das Arbeiten mit kleinen Mengen.

<sup>1</sup> Monatshefte 44, 261 (1923).

<sup>2</sup> Die Pflanzenstoffe, 1911, p. 147.

Der in Nadeln krystallisierende Stoff wird nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Essigester rein erhalten; Schmelzpunkt  $134^{\circ}$ .

Analyse:

4.635 mg lieferten 4.950 mg  $H_2O$  und 13.720 mg  $CO_2$ ,  $H = 11.86\%$ ,  $C = 80.72\%$ ; 3.288 mg gaben 3.518 mg  $H_2O$  und 9.743 mg  $CO_2$ ,  $H = 11.88\%$ ,  $C = 80.81\%$ .

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast: 0.499 mg wasserfreier Substanz, in 6.915 mg Kampfer gelöst, erniedrigten den Schmelzpunkt um  $8^{\circ}$ , daher Molekulargewicht 360.

Die Formel  $C_{27}H_{46}O + H_2O$  verlangt  $H = 11.88\%$ ,  $C = 80.19\%$ . Molekulargewicht (der wasserfreien Substanz) 386.

Der Körper gibt die Phytosterinreaktionen und stimmt auch hinsichtlich des Schmelzpunktes mit dem Hesse'schen Phytosterin überein; auch der Schmelzpunkt des aus Alkohol in Blättchen ausfallenden Acetylderivates ist nahezu derselbe ( $117$  bis  $118^{\circ}$ ). Doch müssen auch einige Abweichungen erwähnt werden: erstens zeigt der Stoff im Vergleich zu dem aus andern Pflanzen dargestellten Sterin vom gleichen Schmelzpunkt ein ungleich höheres Krystallisationsvermögen, so daß z. B. aus Essigester selbst beim Vorhandensein recht geringer Substanzmengen leicht zentimeterlange, glashelle, langgestreckte Platten erhalten werden können; zweitens konnte in einer etwa  $1\%$ igen Lösung keine Drehung der Polarisationssebene konstatiert werden, was auf einen Razemkörper deuten könnte; drittens wurde der Kohlenstoffgehalt konstant ein wenig höher gefunden als obiger Formel entspricht; dies zeigt auch die Analyse eines Präparates, das aus den Mutterlaugen der oben beschriebenen Fraktionierung gewonnen und getrennt gereinigt worden war.

Analyse:

4.974 mg gaben 5.440 mg  $H_2O$  und 14.756 mg  $CO_2$ ,  $H = 12.15\%$ ,  $C = 80.90\%$ ; 3.034 mg lieferten 3.380 mg  $H_2O$  und 9.014 mg  $CO_2$ ,  $H = 12.38\%$ ,  $C = 81.02\%$ .

Für die Aufklärung dieser Verhältnisse reichte die vorhandene Substanzmenge nicht aus.

Der zweite der oben erwähnten Körper, der aus Petroläther in kleinen, kugeligen Aggregaten ausfällt, wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt; er bildet nur unvollkommen ausgebildete Krystalle, ist wachsartig und schmilzt bei  $74$  bis  $75^{\circ}$ .

Analyse:

3.493 mg gaben 4.210 mg  $H_2O$  und 9.990 mg  $CO_2$ ,  $H = 13.39\%$ ,  $C = 78.00\%$ ;

4.773 mg gaben 5.753 mg  $H_2O$  und 13.630 mg  $CO_2$ ,  $H = 13.39\%$ ,  $C = 77.88\%$ .

Diese Zahlen würden einer Formel  $(C_{12}H_{24}O)_n$  entsprechen.

Über die Natur dieses Stoffes läßt sich vorläufig nichts bestimmtes sagen; ein Wachsalkohol scheint er nicht zu sein, da kein



Acetylprodukt erhalten werden konnte; vielleicht stellt er den Wachs-ester einer Oxyfettsäure dar, der der Verseifung widerstand.

Die wässrige Seifenlösung des Petrolätherauszuges ergab ein dunkel gefärbtes Gemisch von Fett- und Harzsäuren, das wegen zu geringer Menge nicht weiter untersucht werden konnte. In dem sauren Filtrat der Fettsäuren wurde Glyzerin und Phosphorsäure, letztere in reichlicher Menge nachgewiesen.

2. Der Ätherauszug, eine nahezu schwarze, harte Masse bildend, wurde ebenfalls verseift; die sauren, in Alkali löslichen Bestandteile, waren amorph und einer weiteren Bearbeitung nicht zugänglich; in dem durch Ätherausschüttelung gewonnenen Gemisch nicht verseifbarer Stoffe wurden kleine Mengen der beiden oben beschriebenen Stoffe und außerdem ein Körper nachgewiesen, der in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich war. Nach Möglichkeit gereinigt, bildet er ein weißes, undeutlich krystallinisches Pulver, das die Liebermann'sche Reaktion gibt und sich von  $240^{\circ}$  an zersetzt.

#### Analyse:

4·101 mg gaben 4·040 mg  $H_2O$  und 10·740 mg  $CO_2$ ,  $H = 10·94\%$ ,  $C = 71·42\%$ ;

3·527 mg lieferten 3·490 mg  $H_2O$  und 9·250 mg  $CO_2$ ,  $H = 10·99\%$ ,  $C = 71·52\%$ .

Diese Zahlen würden etwa die Formel  $(C_{11}H_{20}O_2)_n$  entsprechen.

3. Phlobaphene sind reichlich vorhanden. Durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit stark verdünnter Salzsäure gereinigt, bilden sie in trockenem Zustand ein ziegelrotes Pulver, das in der Kalischmelze Brenzkatechin liefert. Das letztere wurde in bekannter Weise isoliert und identifiziert.

4. An Äther gibt der in Wasser lösliche Teil des Alkoholauszuges nichts Wesentliches ab und wird wie folgt weiter verarbeitet.

5. Man versetzt mit Bleiazetat und isoliert aus dem reichlichen Niederschlag die Gerbstoffe in bekannter Weise. Sie bilden eine amorphe, braune Masse, die in der Kalischmelze Brenzkatechin liefert.

#### Reaktionen:

Bleizucker und Kupferazetat: braune Fällungen; Eisenchlorid: dunkelgrüner Niederschlag; Bromwasser: reichlicher gelber Niederschlag; Kalkwasser, Zinnchlorid, salpetrigsaures Kali und Salzsäure, Brucin und Kaliumpyrochromat geben gelbe oder gelbbraune Fällungen; Formaldehyd-Salzsäure und Kochsalz-Gelatine geben lichtgelbe Niederschläge.

Nach Ebermayer<sup>1</sup> beträgt die Menge der Gerbstoffe 4 bis 5%.

Im Filtrat der Gerbstofffällung fanden sich nach dem Entbleien mit  $H_2S$  reichliche Mengen Invertzucker.

#### Nachweis:

Darstellung des Osazons vom Fp.  $205^{\circ}$ ; eine Lösung, die pro 100 cm<sup>3</sup> 16·435 g Kupfer aus Fehling'scher Lösung reduzierte, drehte im 2 dm Rohr um

<sup>1</sup> Physiol. Chemie d. Pflanzen, 1882, p. 451.



10° Ventzke nach links. Bezeichnet  $x$  die in 100  $\text{cm}^3$  enthaltene Glukose,  $y$  die Fruktose, so erhält man aus den Gleichungen  $1.8564x + 1.7185y = 16.435$  und  $x : 0.3268 - y : 0.1838 = -10$  für  $x = 4.70$  und für  $y = 4.48$ .

Basen ließen sich durch die gebräuchlichen Reagentien nicht nachweisen.

6. Der Wasserauszug bietet nur die gewöhnlichen Bestandteile, Mineralstoffe und Polysaccharide; die letzteren liefern bei der Hydrolyse Pentosen (Furolreaktionen) und Galaktose (Schleimsäurebildung).

#### Quantitative Bestimmungen:

1. 16.4946 g Trockensubstanz gaben 0.4026 g Petroläther-, 0.1478 g Äther- und 2.4178 g Alkoholextrakt; 2. 20.5974 g Trockensubstanz wurden mit Wasser erschöpft, die Auszüge auf 1000  $\text{cm}^3$  gebracht, 100  $\text{cm}^3$  davon lieferten 0.4217 g Trockenrückstand und 0.0220 g Asche; 300  $\text{cm}^3$ , auf 25  $\text{cm}^3$  eingengt und nach Zusatz von etwas Salzsäure mit Alkohol gefällt, gaben 0.019 g Polysaccharide mit 0.0012 g Asche; weitere 100  $\text{cm}^3$  verbrauchten zur Neutralisation 0.2  $\text{cm}^3$  Lauge (1  $\text{cm}^3 = 0.02854$  g KOH); endlich wurden 100  $\text{cm}^3$  mit 10  $\text{cm}^3$  Bleiessig gefällt, das Filtrat entbleit und in 50  $\text{cm}^3$  der Zucker nach Allihn ermittelt, gefunden 0.0660 g Kupfer. 3. 0.9312 g verbrauchten nach Kjeldahl 0.50  $\text{cm}^3$   $\frac{n}{5}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 4. 1.476 g Trockensubstanz lieferten 0.8743 g Rohfaser. 5. 1.9835 g Trockensubstanz ergaben 0.1375 g Asche. Somit in 100 Teilen Trockensubstanz:

Petrolätherauszug .....	2.44	freie Säure (als KOH) .....	0.28
Ätherauszug .....	0.89	reduzierender Zucker .....	3.61
Alkoholauszug .....	14.65	Stickstoff .....	0.15
in Wasser lösliche Stoffe .....	20.47	Rohprotein .....	0.95
lösliche Mineralstoffe .....	1.07	Rohfaser .....	59.24
lösliche Polysaccharide .....	0.31	Gesamtasche .....	6.93

### 5. Schwarzerle (*Alnus glutinosa* L.).

(Bearbeitet von Ludwig Weiß.)

Das Material wurde bei Klosterneuburg im Monat Februar gesammelt, es stammte von jungen Exemplaren, seine Menge betrug lufttrocken 3.5 kg. Die wenigen einschlägigen Literaturangaben<sup>1</sup> beziehen sich zumeist auf den Gerbstoff und den gelbroten Farbstoff.

1. Der Petrolätherauszug stellt eine schwarzgrüne, salbenartige Masse dar.

2.6607 g Rohfett, im  $\text{CO}_2$ -strom bei 110° getrocknet, verbrauchten zur Verseifung 9.8  $\text{cm}^3$  alkoholischer Lauge (1  $\text{cm}^3 = 0.02844$  g), daher die Verseifungszahl 104.7; 2.6580 g Rohfett verbrauchten 10.1  $\text{cm}^3$  derselben Lauge, Verseifungszahl 107.8. 2.0767 g lieferten 0.8940 g = 43.05% Unverseifbares; 1.8764 g lieferten 0.8144 g = 43.40% Unverseifbares. 2.0767 g verbrauchten zur Neutralisation 12.52  $\text{cm}^3$  Kalilauge (1  $\text{cm}^3 = 0.01022$  g), Säurezahl 61.6; 2.2919 g verbrauchten zur Neutralisation 13.85  $\text{cm}^3$  derselben Lauge, Säurezahl 61.6. 0.2622 g Rohfett addierten aus Hübl'scher Jodlösung 0.1964 g Jod, daher die Jodzahl 74.9. Das Rohfett ist also reich an Nichtglyceriden und freien Fettsäuren.

<sup>1</sup> Wehmer, Die Pflanzenstoffe, 1911, p. 145.

Da die Aufarbeitung des Rohfettes mit indifferenten Lösungsmitteln sich wenig günstig anließ, wurde zur Verseifung gegriffen, wobei ein unverseifbarer, in Äther löslicher Anteil (*A*) und eine Seifenlösung (*B*) erhalten wurden. Die Substanz *A* bildet nach dem Abdestillieren des Äthers einen braunroten Kuchen, der sich durch Umkrystallisieren aus Essigester von den gelben Begleitstoffen (Xanthophyllderivaten) leicht befreien ließ und ein krystallinisches Stoffgemisch ergab. Dieses bot der Aufarbeitung ungewöhnliche Schwierigkeiten, so daß etwa 200 Krystallisationen nötig waren, um zu chemischen Individuen zu gelangen. In künftigen Fällen wird die Isolierung der drei Stoffe natürlich einfacher durchzuführen sein, wenn man nach dem folgenden Verfahren arbeitet und größere Substanzmengen zur Verfügung hat, so daß die Aufarbeitung aller Zwischenfraktionen und Mutterlaugen entfallen oder doch vereinfacht werden kann. Zunächst wird das Gemisch mit einer zur völligen Lösung ungenügenden Menge von Alkohol ausgekocht und das Ungelöste im Heißwassertrichter abfiltriert. Die leichtest löslichen Anteile (*a*) zeigen eine Schmelzlinie von 205 bis 210°, die folgenden (*b*) eine solche von 212 bis 220°. Die Fraktion (*a*) wird in heißem Essigester gelöst und erkalten gelassen, wobei sich ziemlich große Nadeln neben einer feinkrystallinischen Substanz abscheiden. Sobald die letztere auszufallen beginnt, dekantiert man von den nadelförmigen Krystallen, die mit den Fraktionen (*b*) vereinigt werden, ab, engt die Flüssigkeit etwas ein und wiederholt die Prozedur. Endlich wird die Lösung, die keine Nadeln mehr abscheidet, stärker konzentriert und erkalten gelassen. Es fällt ein feines Krystallmehl aus, das bei 80—82° schmilzt; durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Petroläther steigt der Schmelzpunkt auf 83 bis 84°, um dann konstant zu bleiben.

Der Körper ist wohl ein Wachsalkohol, gibt keine Cholestolreaktion und ist acetylierbar. Er krystallisiert schlecht, am besten noch aus Essigester und Petroläther, während er aus Alkohol oft gallertig ausfällt.

#### Analyse:

3·646 mg gaben 4·46 mg H<sub>2</sub>O und 10·76 mg CO<sub>2</sub>, H = 13·690%, C = 80·490%;

3·575 » » 4·40 » H<sub>2</sub>O » 10·56 » CO<sub>2</sub>, H = 13·770%, C = 80·560%.

im Mittel gefunden: H = 13·730% und C = 80·530%.

Das in gebräuchlicher Weise dargestellte Acetylprodukt ist der Muttersubstanz ähnlich. Nach oftmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Petroläther zeigte es den Schmelzpunkt 67 bis 68°.

Nach den Schmelzpunkten könnten Myricylalkohol (Fp. 85°), beziehungsweise dessen Azetat (Fp. 69°) vorliegen. Allein die Analysenzahlen sprechen dagegen; diese würden zu einer Formel C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>O passen. Es käme auch noch die Formel C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O in Betracht, nachdem H. und A. Euler<sup>1</sup> im Blattfirnis der Schwarzerle einen Alkohol

<sup>1</sup> Berl. Ber. 40, 4760 (1907).



der Formel  $C_{14}H_{28}O$ , Glutinol genannt, aufgefunden haben, der als niedrigeres Homologe des obigen betrachtet werden könnte. Die rotgelben Mutterlaugen, die sich bei der Reinigung des Rohproduktes A ergeben, enthalten noch erhebliche Mengen des Wachsalkohols. Um den letzteren wenigstens teilweise zu gewinnen, löst man die salbenartige Masse in siedendem Alkohol, behandelt mit Blutkohle und läßt erkalten, wobei man eine krystallinische Fällung erhält, die aus Essigester gereinigt werden kann. Die Mutterlaugen dieser Abscheidung sind nach Beseitigung des Lösungsmittels ölig; durch Auskochen dieser öligen Massen mit zur völligen Lösung unzureichenden Mengen Alkohols und Eingießen der alkoholischen Lösungen in Wasser erhält man gelbe Fällungen, aus denen sich durch wiederholtes Umfällen aus Alkohol und Essigester weitere Mengen des Wachsalkohols gewinnen lassen. Zuletzt bleibt eine völlig amorphe, gelbrote, feste Masse zurück, die keine Carotenreaktion gibt.

Die oben erwähnten Fraktionen (b) sowie die bei der Isolierung des Wachsalkohols gewonnenen Krystallausscheidungen wurden vereinigt und die Trennung des Gemisches durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton, Benzol, Chloroform, wie auch aus Mischungen dieser Lösungsmittel versucht. Diese Versuche blieben erfolglos, da die Schmelzlinie aller Fraktionen ziemlich konstant bei 210 bis 220° lag. Es handelt sich um dieselbe Substanz, welche bei der Untersuchung der Grauerlenrinde<sup>1</sup> gefunden und deren Einheitlichkeit auch damals, obwohl eine Aufspaltung nicht gelang, bezweifelt worden war. Endlich fand sich im Petroläther ein brauchbares Lösungsmittel; der Löslichkeitsunterschied der beiden vorhandenen Stoffe ist zwar auch hier gering, aber doch groß genug, um, allerdings nur mittels einer langwierigen Fraktionierung, zur Isolierung der beiden Körper zu führen. Bei dieser Fraktionierung arbeitet man am besten von Anfang an mit mehreren kleinen Partien, die parallel behandelt werden; zu bemerken ist noch, daß beide Körper in kaltem Petroläther ziemlich schwer löslich sind und daß als Kriterien der fortschreitenden Trennung nicht nur die Höhe des Schmelzpunktes, sondern auch die Art des Schmelzens dienen können, da die Gemische unter starker Zersetzung, die reinen Körper aber nur unter geringer Verfärbung schmelzen. Sobald die schwerer löslichen Krystallisationen den Schmelzpunkt 240° erreicht haben, werden sie dem eigentlichen Fraktionierungsprozeß entzogen und durch gewöhnliche Krystallisation aus Petroläther bis zum konstanten Schmelzpunkt 261° gereinigt. Die Mutterlaugen gehen in den Fraktionierungsprozeß zurück.

Der so erhaltene Stoff ist das bereits aus der Grauerlenrinde isolierte Alnulin. Seine Eigenschaften stimmen mit den seinerzeit angegebenen überein; hinzuzufügen wäre noch, daß der Stoff in Essigester mäßig, in Eisessig leicht löslich ist. Eine 0·7%ige Chloroformlösung zeigt keine optische Aktivität.

<sup>1</sup> Monatshefte 44, 274 (1923).



## Analyse:

4.097 mg gaben 4.23 mg H<sub>2</sub>O und 12.66 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 11.55%,  
C = 84.27%;

4.017 mg lieferten 4.17 mg H<sub>2</sub>O und 12.38 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 11.62%,  
C = 84.06%.

Nimmt man von diesen und den früher gefundenen Analysenwerten das Mittel, so erhält man: H = 11.67% und C = 84.23%. Die früher angenommene Formel C<sub>35</sub>H<sub>60</sub>O dürfte wohl durch eine kleinere, etwa C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O oder C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>O zu ersetzen sein. Ein neuerlicher Versuch das Molekulargewicht nach der Rast'schen Methode zu ermitteln, ergab wieder Werte, die mit keiner der in Betracht kommenden Formeln in Einklang zu bringen waren.

Der Körper enthält, wie bereits angegeben, eine Hydroxylgruppe. Das Azetylprodukt krystallisiert aus Alkohol in flachen, tafelförmigen Prismen, aus Essigester und Aceton, so wie die Muttersubstanz in seiden- oder perlmutterglänzenden Nadeln aus. Nur der Schmelzpunkt wurde diesmal wesentlich höher wie damals gefunden, worüber noch unten zu sprechen sein wird.

Die Substanz addiert leicht Brom. Das Bromprodukt wurde in Chloroformlösung hergestellt und öfters aus Alkohol umkrystallisiert. Infolge besserer Reinigung wurde der Schmelzpunkt diesmal etwas höher, nämlich bei 219 bis 220° gefunden. Der Körper bildet hellgelbe feine Nadelchen.

Es muß bemerkt werden, daß sowohl beim Alnulin wie bei seinem Acetyl-derivat erhebliche Schmelzpunktverschiebungen beobachtet worden sind, die bei der Aufbewahrung der Substanzen ohne eine merkbare äußere Veränderung derselben eintreten und mit einem auffallenden Stärkerwerden der ursprünglich kaum wahrnehmbaren Cholestolreaktion verbunden sind. Die Aufklärung dieser eigentümlichen Erscheinung mußte gegenwärtig wegen Materialmangels unterbleiben, soll aber gelegentlich der im Gang befindlichen Untersuchung der *Alnus viridis* versucht werden.

Das oben erwähnte Fraktionierungsverfahren, das zum Alnulin führte, lieferte als zweite Komponente schließlich einen chemisch einheitlichen Stoff, der vorläufig als Protalnulin bezeichnet sei. Die Isolierung dieses Körpers ist noch mühsamer wie die des Alnulins, da die letzten Spuren des Alnulins als des in Petroläther schwerer löslichen Stoffes nur schwer zu beseitigen sind. Schließlich hatte die Substanz den konstanten Schmelzpunkt 240°. Sie ist in Alkohol und Aceton leichter löslich wie das Alnulin, mittelschwer in Essigester, leicht in Eisessig und Chloroform. Ihre Krystallisationen aus Petroläther sind deutlich verschieden von jenen des Alnulins, die Nadeln des letzteren sind glasartig mit Seiden- oder Perlmutterglanz und niemals zu Büscheln vereinigt, während die Nadeln des Protalnulins matt, milchweiß und stets zu Büscheln, Drusen oder blumenkohl-ähnlichen Aggregaten vereinigt sind.

## Analyse:

4.071 mg Substanz gaben 4.19 mg H<sub>2</sub>O und 12.70 mg CO<sub>2</sub>, H = 11.52%,  
C = 85.08%;

3.908 mg Substanz lieferten 3.98 mg H<sub>2</sub>O und 12.19 mg CO<sub>2</sub>, H = 11.40%,  
C = 85.07%.

## Molgewicht nach Rast:

0.681 mg Substanz, 2.675 mg Kampfer,  $\Delta = 23^\circ$ ,  $M = 443$ . 0.595 mg Substanz, 3.250 mg Kampfer,  $\Delta = 16^\circ$ ,  $M = 457$ ; im Mittel 450.

Diesen Werten entspricht die Formel  $C_{32}H_{52}O$  ( $C = 84.940\%$ ,  $H = 11.500\%$ ,  $M = 452$ ).

Der Körper gibt eine starke Cholestolreaktion (kirschrot). Er ist optisch aktiv.

0.2110 mg Substanz, in 10 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst, drehen im 1 dm Rohr die Polarisationsebene um 1.9° Ventzke nach links (1° Ventzke = 0.3468 Kreisgrade), somit  $[\alpha] = -31.2^\circ$ .

Der Körper läßt sich weder acetylieren noch benzoylieren, besitzt also keine Hydroxylgruppe. Hingegen addiert er, wenn auch nur träge, Brom und liefert ein Bromprodukt, das nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol bei etwa 220 bis 222° schmilzt. Es bildet gelbe Nadelchen.

Das Protalnulin kommt als solches in der Rinde vor; denn es konnte aus dem Rohfett auch ohne Verseifung bloß durch oftmaliges Umlösen aus Alkohol und Petroläther gewonnen werden; das Alnulin konnte auf diesem Wege nicht isoliert werden.

Schließlich ist noch zu bemerken, daß beide Körper bei der energischen Oxydation mit  $HNO_3$  neben anderen Produkten auch Benzoesäure liefern, die durch den Fp. 121° und die bekannten qualitativen Reaktionen identifiziert wurde.

Die große Ähnlichkeit der beiden Stoffe bezüglich der meisten physikalischen Eigenschaften läßt auf eine nahe Verwandtschaft schließen, andererseits deuten die Analysenzahlen, die Cholestolreaktion, das Verhalten bei der Acetylierung und die optischen Verhältnisse darauf hin, daß das Alnulin kein unmittelbarer Abkömmling des Protalnulins sein kann. Welcher Art dieser Zusammenhang sei, ließ sich vorläufig nicht feststellen, da hierzu ungleich größere Substanzmengen als die uns verfügbaren erforderlich wären.

Die oben erwähnte Seifenlösung (B) gab bei der Zerlegung eine halbfeste, dunkelgrüne Masse.

0.9552 g getrocknete Substanz verbrauchten zur Neutralisation 15.7 cm<sup>3</sup> Kalilauge, daher Neutralisationswert 168; 1.1240 g verbrauchten 18.5 cm<sup>3</sup> derselben Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0.01022 g KOH), daher Neutralisationswert 168. 0.2061 g Substanz addieren aus Hübl'scher Lösung 0.1713 g Jod, somit die Jodzahl 83.

Das Säuregemisch enthielt außer Fettsäuren noch Harzsäuren und Chlorophyllabkömmlinge. Die festen Fettsäuren konnten durch Ausziehen der Masse mit Petroläther und fraktionierte Krystallisation aus wasserhaltigem Alkohol isoliert werden. Sie bestehen der Hauptsache nach aus Palmitinsäure und Stearinsäure, von denen die letztere bedeutend überwiegt. In der sauren Unterlauge der Seifen fanden sich Phosphorsäure (Lezithin) und Glycerin.

2. Der Ätherauszug bildet eine grüne, ziemlich feste Masse, die sich mit indifferenten Lösungsmitteln nicht aufarbeiten ließ und



daher ebenfalls verseift wurde, wobei sich ein unverseifbarer in Äther löslicher Anteil (C) und eine Seifenlösung (D) ergaben. Die Ätherlösung (C) scheidet zunächst einen gelben Niederschlag ab, der nach dem Umkrystallisieren aus Essigester, Alkohol und Petroläther rein erhalten wurde und sich als Protalnulin erwies (Schmelzpunkt, Krystallisation und Löslichkeit). Sodann wird die Ätherlösung vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand ist eine brüchige, gelbrote Masse, die durch Umlösen aus Essigester und Alkohol von den farbigen Bestandteilen befreit wird. Man erhält schließlich eine weiße Substanz vom Fp. 240 bis 242°. Durch oftmaliges Krystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln (Alkohol, Essigester, Äther, Petroläther) gelangt man zu einem chemischen Individuum vom konstanten Fp. 254°. Es krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Nadelchen, gibt eine deutliche Cholestolreaktion (Rotfärbung) und ist optisch aktiv.

## Analyse:

4.327 mg Substanz gaben 4.49 mg H<sub>2</sub>O und 12.49 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 11.62%, C = 78.72%.

3.884 mg lieferten 4.02 mg H<sub>2</sub>O und 11.21 mg CO<sub>2</sub>, H = 11.58%, C = 78.71%.

## Drehungsvermögen:

0.1290 g in 10 cm<sup>3</sup> Chloroform drehen im 1 dm Rohr 1.0° Ventzke nach links, somit  $[\alpha] = -26.9^\circ$ .

Der Stoff ist leicht löslich in Aceton, Essigester, Äther und Chloroform. Von dem ihm sehr ähnlichen Protalnulin unterscheidet er sich dadurch, daß er in Alkohol und Essigester weit leichter löslich, hingegen in Petroläther viel schwerer löslich ist und aus diesem Solvens in amorphen Flocken ausfällt, ferner, daß er acetylierbar ist. Ein Gemisch beider Körper schmolz bei 215 bis 228°. Die Acetylierung liefert ein Produkt, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in feinen Nadeln vom Fp. 216° krystallisiert. Daneben scheint noch ein zweites, wahrscheinlich weniger acetyliertes Produkt zu entstehen, das höher schmilzt, aber nicht rein erfaßt werden konnte (Schmelzlinie 230 bis 235°). Der Körper ist stark ungesättigt, das Bromprodukt schmilzt, nach Möglichkeit gereinigt, bei 125 bis 127° und bildet gelbbraune, nicht gut ausgebildete Krystalle.

Die Krystallisationsart, die Löslichkeit, die Schmelzpunkte des Harzkörpers und seines Acetylderivates stimmen ganz mit denen des Coryliresinols der Haselnußrinde<sup>1</sup> überein. Auch der Mischschmelzpunkt ist nicht herabgesetzt (253 bis 254°). Trotzdem kann an Identität nicht leicht gedacht werden, da die Analysenbefunde erhebliche Differenzen aufweisen (1.5% im C-gehalt und 0.5% im H-gehalt). Hingegen ist es nahezu sicher, daß der obige Stoff identisch ist mit dem analogen Körper der Platanenrinde (siehe unten).

Aus den letzten Mutterlaugen des eben beschriebenen Körpers ließ sich ein zweiter Stoff, allerdings nur in sehr geringer Menge

<sup>1</sup> Monatshefte 44, 269 (1923).



isolieren. Er krystallisiert am besten aus Alkohol in regelmäßigen sechseckigen Tafeln und schmilzt ohne Zersetzung bei  $278^{\circ}$ . Er gibt eine deutliche Cholestolreaktion. In Alkohol, Äther, Petroläther und Essigester ist er weit schwerer löslich wie der Körper vom Fp.  $254^{\circ}$  und bleibt nur wegen seiner sehr kleinen relativen Menge in den Mutterlaugen.

Analyse:

4.181 mg Substanz gaben 4.25 mg  $H_2O$  und 12.71 mg  $CO_2$ , somit  $H = 11.38\%$  und  $C = 82.91\%$ .

3.954 mg lieferten 4.04 mg  $H_2O$  und 12.10 mg  $CO_2$ ,  $H = 11.43\%$ ,  $C = 83.46\%$ .

Diese Analysenwerte würden der Formel  $C_{43}H_{70}O_2$  ( $H = 11.32\%$  und  $C = 83.49\%$ ) entsprechen, derselben, die Istrati und Ostrogovich<sup>1</sup> dem Friedelin des Korks zuschreiben. Doch stimmen die sonstigen Eigenschaften nicht überein.

Aus der früher erwähnten Seifenlösung (D) schied Schwefelsäure ein dunkelgrünes, voluminöses Produkt ab, das nach sorgfältigem Waschen und Trocknen mit Äther extrahiert wurde, wobei phlobaphenartige Stoffe zurückblieben. Die Hauptmenge des Äthers wurde abdestilliert und der Rest mit Petroläther gefällt; der Niederschlag, der aus Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert wurde, schmolz schon bei  $82^{\circ}$ , dürfte also wohl noch Fettsäuren enthalten haben. In der Mutterlauge fand sich eine Harzsäure, die als hellbräunliches, feines, amorphes Pulver erhalten wurde und bei etwa  $220^{\circ}$  zu schmelzen begann. Ihre Menge war für eine nähere Untersuchung unzureichend. Cholestolreaktion violett.

3. Phlobaphene sind reichlich vorhanden. In bekannter Weise gereinigt, bilden sie ein braunes Pulver, das aber bei längerem Stehen zusammenbackt. Die heiß bereitete wäßrige Lösung gibt ganz ähnliche Reaktionen wie die Lösung der Gerbstoffe (siehe unten). Die Kalischmelze (bei  $150$  bis  $180^{\circ}$ ) lieferte Brenzkatechin, das durch den Schmelzpunkt  $105^{\circ}$  und die qualitativen Reaktionen identifiziert wurde.

4. Aus dem wasserlöslichen Teil des Alkoholauszuges wurden die Gerbstoffe<sup>2</sup> durch Fällung mit neutralem und basischem Bleiacetat abgeschieden und die Bleifällungen in gebräuchlicher Weise weiter verarbeitet. Die erhaltenen Produkte waren sehr dunkle amorphe Massen, die sich wenig voneinander unterschieden, in der Kalischmelze Brenzkatechin lieferten und in wäßriger Lösung folgende Reaktionen gaben:

Eisenchlorid: grüner Niederschlag; Kupfersulfat und Kupferacetat: schwarze Fällung; Ammonmolybdat: nach einiger Zeit orangefarbener Niederschlag; Kalkwasser und Ätzbaryt: braune Fällungen; Bromwasser: gelber Niederschlag; Natriumnitrit-Salzsäure: gelbe Fällung; Kaliumpyrochromat: braunroter Niederschlag; Zinnchlorid: gelbe Fällung; Brucin: weiße Fällung; Kochsalz-Gelatine: weiße Fällung; Formaldehyd-Salzsäure: beim Erwärmen weiße Trübung; Ätznatron und Ammoniak: braungelbe Lösung.

<sup>1</sup> Compt. rend. 128, 1581 (1899).

<sup>2</sup> Vgl. Dekker, Die Gerbstoffe, 1913, p. 431.

Auffallend ist, daß die Gerbstoffe in Extraktform sich in nicht allzulanger Zeit in unlösliche Anhydride umwandeln; nach einigen Monaten löst sich die ursprünglich leicht lösliche Substanz in siedendem Wasser nur zum geringsten Teil auf, während die Hauptmenge zu einer harzigen, klebrigen Masse aufquillt. Dieser Umstand erklärt die stark differierenden Resultate, die sich bei der Analyse getrockneter Erlenrinde ergeben. Für frisches Material wurden Werte von 16 bis 20% erhalten,<sup>1</sup> wir haben aus getrocknetem bloß 8·7% in Lösung bringen können. Bemerkenswert ist noch, daß die Gerbstoffe der Grauerle (*Alnus incana*) auch nach jahrelanger Aufbewahrung wasserlöslich bleiben.

Das Filtrat der Gerbstoffniederschläge wurde entbleit und eingengt; es enthält Invertzucker.

#### Nachweis:

Glukosephenylhydrazon vom F. 204°. Eine Lösung, die pro 100 cm<sup>3</sup> 4·858 g Kupfer reduzierte, drehte im 2 dm Rohr 4·0° Ventzke nach links; bedeutet  $x$  die in 100 cm<sup>3</sup> vorhandene Glukosemenge,  $y$  die entsprechende Fruktosemenge, so folgt:  $1·8564x + 1·7185y = 4·858$  und  $x : 0·3268 - y : 0·1838 = -4$ ; daraus  $x = 1·273$ ,  $y = 1·451$ .

Cholin oder andere Basen konnten nicht nachgewiesen werden.

Erwähnenswert wäre noch der gelbe Farbstoff der Erlenrinde, den schon Dreykorn und Reichardt<sup>2</sup> untersucht haben. Er ist in Alkohol und Wasser löslich und dürfte den Tannoiden nahestehen. Er gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung und wird durch basisches Bleiacetat, durch Kupferacetat, Ätzbaryt und Ätzkalk gefällt.

6. Der Wasserauszug bot nichts Bemerkenswerthes. Er ist reich an Mineralstoffen und Polysacchariden, die in bekannter Weise gereinigt und mit Schwefelsäure hydrolysiert wurden. Hierbei konnten bloß Pentosen jedoch keine Hexosen festgestellt werden.

7. Die Rinde ist reich an oxalsaurem Kalk, der aus dem mit Wasser erschöpften Material durch verdünnte Salzsäure ausgezogen und in bekannter Weise identifiziert wurde.

#### Quantitative Bestimmungen:

1. 4·1083 g frische Rinde verloren beim Trocknen 2·6293 g = 64% Wasser;
2. 12·750 g Trockensubstanz gaben 0·3850 g in Petroläther, 0·7042 g in Äther, 1·9035 g in 95%igem Alkohol lösliche Stoffe;
3. 9·1570 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1000 cm<sup>3</sup> gebracht; 100 cm<sup>3</sup> dieser Lösung lieferten 0·203 g Gesamtrückstand und 0·0080 Extraktasche; 100 cm<sup>3</sup> derselben Lösung verbrauchten zur Neutralisation 1·28 cm<sup>3</sup> Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·01022 g KOH); 300 cm<sup>3</sup> derselben Lösung, auf 25 cm<sup>3</sup> eingengt, mit Salzsäure versetzt und mit Alkohol gefällt, gaben (nach Abzug der Asche) 0·0512 g Polysaccharide; 100 cm<sup>3</sup> derselben Lösung wurden mit Bleiessig auf 110 cm<sup>3</sup> gebracht, 40 cm<sup>3</sup> des entbleiten Filtrates reduzierten aus Fehling'scher Lösung 0·0214 g Kupfer;

<sup>1</sup> Ebermayer, Physiol. Chemie d. Pflanzen 1882, p. 451.

<sup>2</sup> Dinglers polyt. Journal 1870, p. 157.



4. 1·4564 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 2·58 cm<sup>3</sup> Säure (1 cm<sup>3</sup> = 0·007546 g N).

5. 1·1984 g Trockensubstanz hinterließen 0·0421 g Asche.

6. 4·2407 g ergaben 1·4221 g Rohfaser.

7. 17·5868 g Trockensubstanz wurden mit Wasser erschöpft, die Lösung auf 1000 cm<sup>3</sup> gebracht; 100 cm<sup>3</sup> davon ergaben 0·3707 g Extrakt; 100 cm<sup>3</sup>, nach der offiziellen Methode entgerbt, lieferten unter Berücksichtigung der Korrekturen 0·2179 g Rückstand somit 0·1528 g Gerbstoff.

Somit in 100 Teilen Trockensubstanz:

In Petroläther lösliche Stoffe.....	3·01	Lösliche Polysaccharide .....	1·87
» Äther	»	reduzierender Zucker .....	3·51
» Alkohol	»	Gerbstoff.....	8·68
» Wasser	»	Gesamtstickstoff.....	1·33
» » Mineralstoffe.	0·87	Rohfaser .....	33·53
freie Säure (als KOH).....	1·42	Gesamtasche .....	3·51

## 6. Wallnuß (*Juglans regia* L.).

(Bearbeitet von Regine Treister-Steinig.)

Das Material stammte aus dem Garten des Stiftes Klosterneuburg; die Menge der von jungen Ästen abgeschälten Rinde<sup>1</sup> betrug lufttrocken 4½ kg.

1. Der Petrolätherauszug bildet eine grüne salbenartige Masse, reich an unverseifbaren Stoffen.

2·6359 g Rohfett verbrauchten zur Neutralisation 24·7 cm<sup>3</sup> (1 cm<sup>3</sup> = 0·00412 g KOH), Säurezahl 38·6.

2·5739 g Rohfett benötigten zur Verseifung 9·5 cm<sup>3</sup> alkoholische Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·02793 g KOH), Verseifungszahl 103.

0·2157 g verbrauchten 8·7 cm<sup>3</sup> Thiosulfat (1 cm<sup>3</sup> = 0·01555 g Jod), Jodzahl 62·7.

2·5739 g Rohfett lieferten 1·0762 g Unverseifbares = 41·80%.

Das Rohfett wurde verseift. Aus dem verseiften Anteil wurden die organischen Säuren mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, die Fällung im Vakuum getrocknet und sodann zur Gewinnung der Fettsäuren mit Petroläther ausgezogen. Diese waren noch immer recht dunkel gefärbt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Tierkohlezusatz ließen sie sich reinigen. Die festen Fettsäuren sind der Hauptsache nach ein Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure, wie sich aus den Resultaten der fraktionierten Krystallisation ergab. Die flüssigen Fettsäuren konnten ihrer geringen Menge wegen nicht untersucht werden. Die Aufarbeitung des Gemisches der unverseifbaren Stoffe gestaltete sich wie in den früheren Fällen ziemlich kompliziert. Folgendes Verfahren kann auf Grund vieler Versuche empfohlen werden: zunächst wird das Rohprodukt zur Beseitigung der stets in solchen Fällen auftretenden gelben Begleitstoffe aus

<sup>1</sup> Vgl. Wehmer, Die Pflanzenstoffe, 1911, p. 131.



Essigester umkrystallisiert; die gelben Mutterlaugen werden konzentriert, wobei sich noch Krystallisationen ergeben, die durch weiteres Umkrystallisieren gereinigt werden; sobald man alle krystallinische Substanz nahezu farblos erhalten hat, führt man eine fraktionierte Krystallisation mit Petroläther durch; die schwerst löslichen Anteile werden vereinigt und dann aus anderen Lösungsmitteln, am besten wieder aus Essigester umkrystallisiert. Schließlich erhält man eine Substanz vom konstanten Fp. 63 bis 64°. Das Krystallisationsvermögen ist unbedeutend, die Liebermann'sche Reaktion negativ, Acetylierbarkeit nicht vorhanden.

## Analyse:

4.051 mg Substanz, 5.20 mg H<sub>2</sub>O, 12.59 mg CO<sub>2</sub>.  
 4.053 » » 5.22 » H<sub>2</sub>O, 12.65 » CO<sub>2</sub>. H = 14.36, 14.41%.  
 C = 84.76, 85.12%.

Es liegt somit ein Paraffin vor, und zwar, wie Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt zeigen, dasselbe Paraffin, das Püringer,<sup>1</sup> Hartenstein<sup>2</sup> und Porodko<sup>3</sup> in anderen Pflanzen gefunden haben.

Das in Petroläther leichter lösliche Substanzgemisch (siehe oben) wird am besten mit Hilfe von Petroläther-Alkohol getrennt. Im Verlaufe der Fraktionierung ergibt sich ein schwerer löslicher, in Schuppen oder Blättchen ausfallender Anteil (a) und ein leichter löslicher in feinen Nadeln krystallisierender Anteil (b).

Der Körper (a) wurde schließlich vom Fp. 171° erhalten. Seine Krystallisationen sind nicht besonders schön, ohne scharfe Kanten. Er ist gut löslich in Petroläther, Alkohol und Chloroform. Die Liebermann'sche Reaktion ist die eines Phytosterins (rot-violett-blau). Die Hesse-Salkowski'sche Reaktion gibt eine rotgelbe Färbung, ebenso die Mach'sche Reaktion.

## Analyse:

4.497 mg Substanz, 4.81 mg H<sub>2</sub>O, 13.55 mg CO<sub>2</sub>.  
 3.492 » » 3.76 » H<sub>2</sub>O, 10.53 » CO<sub>2</sub>. H = 11.97, 12.05%.  
 C = 82.18, 82.23%.

## Molekulargewicht nach Rast:

0.322 mg Substanz, 3.500 mg Kampfer,  $\Delta = 11^\circ$ ,  $m = 334$ .

0.329 » » 5.608 » »  $\Delta = 7.5^\circ$ ,  $m = 316$ .

Diese Zahlen würden etwa der Formel C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O (H = 12.33%, C = 82.19%, M = 292) entsprechen.

Der Körper ist alkoholischer Natur. Benzoylchlorid liefert ein bei 142 bis 143° schmelzendes Benzoylprodukt, die Acetylierung einen bei 150 bis 151° schmelzenden Acetylkörper.

Der oben erwähnte Anteil (b) wird nach oftmaligem Umkrystallisieren in gut ausgebildeten, feinen Nadeln vom Fp. 191 bis 192°

<sup>1</sup> Monatshefte 44, 258 (1923).

<sup>2</sup> Archiv d. Pharmazie 1924, Heft 4.

<sup>3</sup> Ebenda, 1925, Heft 3.

gewonnen. Er ist leicht löslich in Petroläther, Chloroform, Benzol und Essigester, schwerer in Aceton. Die Liebermann'sche Reaktion gibt nur eine ganz schwache Rosafärbung, wahrscheinlich von Spuren der Begleitkörper herrührend. Der Körper ist ein Kohlenwasserstoff.

## Analyse:

3.396 *mg* Substanz, 3.76 *mg* H<sub>2</sub>O, 10.86 *mg* CO<sub>2</sub>, daher H = 12.39%, C = 87.21%.

## Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

0.355 *mg* Substanz, 4.110 *mg* Kampfer,  $\Delta = 10.5^\circ$ ,  $m = 329$ .

0.361 » » 3.581 » »  $\Delta = 12^\circ$ ,  $m = 336$ .

Diese Zahlen entsprechen der Formel C<sub>24</sub>H<sub>12</sub> (ber. H = 12.72%, C = 87.27%, M = 330).

Es handelt sich somit um einen hochmolekularen, ungesättigten Kohlenwasserstoff. Läßt man Brom in Chloroformlösung einwirken und krystallisiert das Bromprodukt einige Male aus Alkohol um, so erhält man eine in feinen gelben Nadeln krystallisierende Substanz vom Fp. 156 bis 158°. Unerklärlich bleibt einstweilen der für einen Kohlenwasserstoff enorm hohe Schmelzpunkt. Leider stand zu wenig Substanz zur Verfügung, um den Körper näher zu untersuchen.

Bei der früher erwähnten Fraktionierung mittels eines Petrolätheralkoholgemisches wurde in einer Partie die Abscheidung von Krystallen mit abweichendem Habitus beobachtet (c). Es waren relativ große, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Sie wurden mechanisch abgetrennt und durch weiteres Umkrystallisieren gereinigt. Fp. 220 bis 221° unter Zersetzung. Die Liebermann'sche Harzreaktion ist schwach, bei der Hesse-Salkowski'schen Reaktion ergibt sich eine gelbgrüne Trübung, die nach einigen Stunden in Rosa übergeht; das Moleschott'sche Reagens liefert eine karminrote Färbung. Der Körper ist optisch aktiv (rechtsdrehend).

## Analyse:

3.922 *mg* Substanz, 4.17 *mg* H<sub>2</sub>O, 11.955 *mg* CO<sub>2</sub>.

4.180 » » 4.42 » H<sub>2</sub>O, 12.715 » CO<sub>2</sub>.

Gef. H = 11.90, 11.83%, C = 83.13, 82.96%.

## Molekulargewicht nach Rast:

0.277 *mg* Substanz, 3.208 *mg* Kampfer,  $\Delta = 10^\circ$ ,  $m = 345$ .

0.318 » » 3.240 » »  $\Delta = 11.5^\circ$ ,  $m = 341$ .

Diesen Zahlen entspricht die Formel C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O.

2. Der Ätherauszug wurde, da eine Aufarbeitung mit indifferenten Lösungsmitteln nicht gelang, ebenfalls verseift und das Reaktionsprodukt mit Äther ausgeschüttelt. Ein Teil (d) ging in den Äther, ein anderer Teil (e) schied sich als flockig-gallertige Masse in der wässerigen Seifenlösung aus und senkte sich darin zu Boden.

Die Substanz (d) bildet nach dem Abdampfen des Äthers eine rotgelbe krystallinische Masse, die aus Aceton umkrystallisiert wurde,



wobei sich kugelförmige Krystallaggregate neben einer feinkörnigen Substanz (*f*) abschieden. Die kugeligen Krystallisationen mußte man mechanisch abtrennen; sie lieferten nach der Reinigung aus Aceton und hierauf aus Essigester eine in feinen glashellen Nadeln sich ausscheidende Substanz. Diese schmilzt bei  $232^{\circ}$  und färbt sich im Lichte schwach rosa; sie gibt keine Cholestol- und keine Mach'sche Reaktion, die Moleschott'sche Reaktion hingegen ist positiv. Eisenchlorid liefert keine Färbung. Die Analyse zweier verschiedener Krystallisationen ergab folgende Werte:

3.754 *mg* Substanz, 3.65 *mg*  $\text{H}_2\text{O}$  und 10.57 *mg*  $\text{CO}_2$ .

3.859        »        3.77        »         $\text{H}_2\text{O}$         »        10.95        »         $\text{CO}_2$ .

Gef.  $\text{H} = 10.88$ ,  $10.930\%$ ,  $\text{C} = 76.79$ ,  $77.380\%$ .

Diese Zahlen würden den Formeln  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_2$  oder  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$  entsprechen.

Die Substanz (*e*) wird zur Beseitigung von Seifen mehrmals mit heißem Wasser behandelt und dann in Alkohol gelöst; doch scheidet sie sich aus diesem Lösungsmittel gallertig aus. Es handelt sich um eine Kaliumverbindung, die bei Behandlung mit Wasser und Alkohol hydrolysiert wird und keinen konstanten Kaliumgehalt aufweist. Daher erfolgte die weitere Reinigung durch Umkrystallisieren aus schwach salzsaurem Alkohol. Man erhält schließlich zugespitzte Nadeln, die gegen  $278^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen, in Petroläther und Aceton nahezu unlöslich, in Alkohol leicht löslich sind. Die Liebermann'sche Reaktion ist positiv (rotviolett); die Hesse-Salkowski'sche negativ; die Moleschott'sche und Mach'sche Reaktion sind schwach.

#### Analyse:

4.452 *mg* Substanz, 4.22 *mg*  $\text{H}_2\text{O}$  und 12.73 *mg*  $\text{CO}_2$ .

4.169        »        3.89        »         $\text{H}_2\text{O}$         »        11.91        »         $\text{CO}_2$ .

Gef.  $\text{H} = 10.61$ ,  $10.420\%$ ,  $\text{C} = 77.98$ ,  $77.910\%$ .

Der Körper zeigt eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit einem aus der Platanenrinde isolierten Stoff (siehe unten). Der oben erwähnte Anteil (*f*), welcher nur in äußerst geringer Menge vorhanden war, dürfte ebenfalls hauptsächlich aus diesem Körper bestanden haben. Das Acetylprodukt der Substanz schmilzt bei  $260$  bis  $261^{\circ}$ .

Die verseiften Anteile des Ätherauszuges ergaben bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure eine dunkle, klebrige Masse, aus der sich charakterisierbare Stoffe nicht gewinnen ließen.

Das in andern Teilen des Wallnußbaumes aufgefundene Juglon<sup>1</sup> konnte auf makrochemischem Wege nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden; hingegen ließ sich seine Anwesenheit mikrochemisch (durch die Reaktionen mit Kupfer- und Nickelacetat, Bromwasser und Ammoniak) feststellen;<sup>2</sup> seine relative Menge ist sehr gering.

<sup>1</sup> Wehmer, l. c.

<sup>2</sup> Molisch, Mikrochemie d. Pflanze, 1913, 146.



3. Phobaphene sind in erheblicher Quantität vorhanden; sie sind ziemlich dunkel gefärbt und geben mit den Gerbstoffen (siehe unten) übereinstimmende Reaktionen.

4. Im wasserlöslichen Anteil des Alkoholauszuges fanden sich reichliche Mengen von Gerbstoffen, die wie bei den anderen Rinden über die Bleisalze abgeschieden wurden; sie sind zum größten Teil durch Bleizucker fällbar, bilden eine braune, amorphe, syrupöse Masse und liefern bei der Kalischmelze Brenzkatechin, das durch seine qualitativen Reaktionen nachgewiesen wurde. Die Reaktionen einer wässerigen Lösung der Gerbstoffe sind folgende:

Eisenchlorid: grüne Färbung, beim Kochen dunkler Niederschlag; Kalzium- und Bariumhydroxyd: grünbraune Fällungen, Bromwasser: gelbe Fällung; Brucin: gelblicher Niederschlag; Kochsalz-Gelatine: bräunliche käsige Fällung.

In dem von den Bleifällungen ablaufenden Filtrat fand sich Invertzucker mit stark überwiegender Glukose.

#### Nachweis:

Darstellung des Glukosarons vom Fp. 205°. Eine Lösung, die pro 100 cm<sup>3</sup> 6·3074 g Kupfer reduzierte, drehte im 2 dm Rohr 10° Ventzke nach rechts, somit enthielten 100 cm<sup>3</sup> Lösung 3·353 g Glukose und 0·0481 g Fruktose. Alkaloide ließen sich durch die gebräuchlichen Reagentien nicht nachweisen.

5. Im Wasserauszug der Rinde fanden sich wie in den früheren Fällen Polysaccharide pektinartiger Natur, die bei der Säurehydrolyse Galaktose und Pentosen lieferten.

#### Quantitative Bestimmungen:

1. 10·7555 g Trockensubstanz gaben 0·1680 g Petroläther-, 0·3325 g Äther- und 0·9837<sub>0</sub> Alkoholextrakt.

2. 11·4867 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1000 cm<sup>3</sup> gebracht; davon ergaben 100 cm<sup>3</sup> 0·1728 g Rückstand und 0·0037 g Extraktasche; 100 cm<sup>3</sup> verbrauchten zur Neutralisation 2·0 cm<sup>3</sup> Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·00412 g KOH); 300 cm<sup>3</sup> lieferten 0·0179 g Polysaccharide (abzüglich der Asche); 50 cm<sup>3</sup> ergaben nach der offiziellen Gerbstoffbestimmungsmethode eine Extraktverminderung von 0·0422 g.

3. 1·8721 g verbrauchten nach Kjeldahl 0·07885 g Schwefelsäure, entsprechend 0·02251 g Stickstoff.

4. 2·1732 g Trockensubstanz lieferten 1·0530 g Rohfaser.

5. 1·9088 g hinterließen 0·0333 g Asche.

#### In 100 Teilen Trockensubstanz:

In Petroläther lösliche Stoffe . . . . .	1·56	Gerbstoffe . . . . .	7·69
» Äther » » . . . . .	3·09	Polysaccharide . . . . .	0·52
» Alkohol » » . . . . .	9·15	Gesamtstickstoff . . . . .	1·20
» Wasser » » . . . . .	15·04	Rohfaser . . . . .	48·45
Lösliche Mineralstoffe . . . . .	0·32	Gesamtasche . . . . .	1·73
Freie Säure (als KOH) . . . . .	0·71		

## 7. Platane (*Platanus orientalis* L.)

(Bearbeitet von Dora Ziffer.)

Das Material war in der Baumschule des Laxenburger Schloßgartens gesammelt worden; es wurde nur junge Astrinde verwendet; zur Untersuchung kamen etwa 4 kg lufttrockener Rinde in feingemahlenem Zustande. Einige wenige Angaben über die chemischen Bestandteile führt Wehmer<sup>1</sup> an.

1. Der Petrolauszug ist schwarzgrün und salbenartig.

### Analyse:

Das Rohfett wurde wie in den früheren Fällen im Kohlendioxidstrom bei höherer Temperatur (Chlorkalziumbad) von den Resten des Lösungsmittels befreit. 2.0751 g benötigten zur Neutralisation 0.89 cm<sup>3</sup> Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0.02854 g KOH), Säurezahl 12.2; 1.6770 g Substanz wurden durch 0.74 cm<sup>3</sup> derselben Lauge neutralisiert, Säurezahl 12.5. 3.1230 g verbrauchten zur Verseifung 11.16 cm<sup>3</sup> Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0.02835 g KOH), daher Verseifungszahl 101.3; 1.9620 g verbrauchten zur Verseifung 7.2 cm<sup>3</sup> derselben Lauge, daher V. Z. 104 (Indikator: Alkaliblau). 0.2172 g Substanz addierten aus Hübl'scher Lösung 0.1620 g Jod, Jodzahl 74.6.

Das Rohfett wurde wie in früheren Fällen mit alkoholischem Kali verseift; der verseifbare Anteil, in bekannter Weise verarbeitet, lieferte Fettsäuren teils fester, teils flüssiger Art, von denen nur Palmitinsäure (Fp. 62°, V. Z. 215) sich mit Sicherheit identifizieren ließ. In dem sauren Filtrat der Fettsäureabscheidung wurden Glyzerin und Phosphorsäure gefunden.

Der unverseifbare Anteil, dessen relative Menge beträchtlich ist, wurde wie in früheren Fällen durch Umkrystallisieren aus Essigester von rotgelben amorphen Begleitkörpern befreit und dann einer Krystallisation aus leicht siedendem Petroläther unterzogen. Dabei ergab sich ein feiner, schwer filtrierbarer Niederschlag I und eine Mutterlauge II. Der Niederschlag I wurde in hochsiedendem, heißem Petroläther gelöst; beim Erkalten schied sich eine feinpulverige Substanz vom Fp. 220° aus, während andere Stoffe in Lösung blieben (III).

Der bei 220° unter Zersetzung schmelzende Stoff wurde mit im Laufe des Trennungsverfahrens erhaltenen Fraktionen von ähnlichem Schmelzpunkt vereinigt und sodann aus Petroläther unter Zugabe von wenig Alkohol bis zum Fp. 250° umkrystallisiert. Die Substanz sieht unter dem Mikroskop einheitlich aus, scheidet sich aus Aceton und Essigester in feinen, glänzenden Nadeln, aus Alkohol oder Petrolätheralkoholgemischen in zu Rosetten und Fächern vereinigten nadeligen Krystallisationen aus, manchesmal auch in Blättchen, die aber unter dem Mikroskop als Aggregate feiner Nadelchen erscheinen; aus Äther krystallisiert sie ebenfalls in feinen Nadeln, aus Petroläther, worin sie nur sehr wenig löslich ist, scheidet sie sich amorph ab. Die Liebermann'sche und Mach'sche Reaktion

<sup>1</sup> Pflanzenstoffe 1911, p. 272.



lieferten rote Färbungen, die Hesse-Salkowski'sche Reaktion ist schwach (Gelbfärbung), die Hirschsohn'sche Probe undeutlich (grünliche Färbung).

Analyse:

4·599 *mg* Substanz, 4·895 *mg* H<sub>2</sub>O und 13·351 *mg* CO<sub>2</sub>, daher H = 11·91<sub>0</sub>, C = 79·20<sub>0</sub>.

4·182 *mg* Substanz, 4·345 *mg* H<sub>2</sub>O und 12·170 *mg* CO<sub>2</sub>, daher H = 11·62<sub>0</sub>, C = 79·39<sub>0</sub>.

Molbestimmung nach Rast:

0·612 *mg* Substanz, 9·283 *mg* Kampfer, Depression 7·25°, daher M = 363.

Diese Werte entsprechen der Formel C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> mit: H 11·60<sub>0</sub>, C = 79·55<sub>0</sub>, M = 362.

Der Körper ist ungesättigter Natur und addiert in Chloroformlösung Brom, wobei sich ein in gelben Nadeln krystallisierendes Bromprodukt vom Fp. 125° bildet. Der Stoff ist auch acetylierbar, die Acetylverbindung krystallisiert in Nadeln vom Fp. 217°.

Es ist höchst wahrscheinlich, daß dieser Körper identisch ist mit dem in der Schwarzerlenrinde gefundenen Stoff vom Fp. 254°. Diese Ansicht wird begründet durch die sehr nahe liegenden Analysenergebnisse, durch den Umstand, daß die Mischschmelzpunkte der nativen Stoffe, wie auch der Acetylderivate keine Depression zeigen, durch die übereinstimmenden Farbenreaktionen und Löslichkeitsverhältnisse. Gegen die Identität sprechen nur zwei Umstände: erstens eine Differenz in den Schmelzpunkten (150° gegen 154°) und zweitens die Erscheinung, daß der Körper der Platanenrinde aus dem Petrolätherextrakt, der Körper der Schwarzerlenrinde aus dem Ätherextrakt gewonnen wurde. Beiden Umständen ist eine entscheidende Bedeutung wohl nicht beizumessen, da einerseits kleine Schmelzpunktsdifferenzen durch die Schwierigkeiten der Isolierung und Beseitigung von Begleitstoffen zu erklären wären, anderseits die Auffindung an verschiedenen Stellen des analytischen Ganges durch eine verschiedene Art der Veresterung (mit Fett-, beziehungsweise Harzsäuren) begründet sein könnte.

Aus dem oben erwähnten Anteil II ließ sich ein Stoffgemisch vom Fp. 54 bis 56° isolieren, das sich in gleicher Art, wie dies in früheren ähnlichen Fällen<sup>1</sup> geschah, in zwei Körper zerlegen ließ; die Trennung erfolgte mittels Alkohols. Es handelt sich um zwei Kohlenwasserstoffe mit den Schmelzpunkten 63 und 68°. Der erstere, in geringerer Menge vorhandene, wurde bloß durch einen Mischschmelzpunkt identifiziert, der höherschmelzende wurde analysiert.

Analyse:

4·120 *mg* Substanz, 5·31 *mg* H<sub>2</sub>O und 12·96 *mg* CO<sub>2</sub>.

4·098 „ „ 5·37 „ H<sub>2</sub>O „ 12·88 „ CO<sub>2</sub>.

Gef.: H = 14·42, 14·66<sub>0</sub>, C = 85·72, 85·71<sub>0</sub>.

<sup>1</sup> Vgl. Püringer, Monatshefte 44, 258 (1923).



## Molbestimmung nach Rast:

0.5475 mg Substanz, 1.8875 mg Kampfer, Depression  $23^{\circ}$ ,  $m = 504$ .

0.330 » » 3.275 » » »  $7.5^{\circ}$ ,  $m = 537$ . Im Mittel 520.

Diese Zahlen entsprechen der Formel  $C_{36}H_{74}$  mit  $H = 14.730\%$ ,  $C = 85.270\%$ ,  $m = 506$ .

Die oben genannte Lösung III ergab einen Stoff, der nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol und einem Gemisch von Äther und Essigester in gut ausgebildeten Nadeln vom Fp.  $134^{\circ}$  erhalten wurde. Der Körper gibt die Phytosterinreaktionen und ist identisch mit dem weitverbreiteten Hesse'schen Phytosterin. Dies wird auch durch die Analyse bestätigt.

Analyse: 3.026 mg Substanz, 3.310 mg  $H_2O$ , 8.910 mg  $CO_2$ , daher  $H = 12.230\%$ ,  $C = 80.300\%$ ; ber. für  $C_{26}H_{44}O + H_2O$   $H = 11.800\%$ ,  $C = 80.00\%$ .

Die rotgelben Mutterlaugen, die sich bei der Aufarbeitung der unverseifbaren Stoffe ergaben, wurden in gleicher Weise, wie dies früher bei der Schwarzerlenrinde beschrieben wurde, aufgearbeitet und ergaben noch kleine Mengen krystallisierender Stoffe, hauptsächlich die oben beschriebenen Kohlenwasserstoffe.

2. Der Ätherauszug, dessen Menge etwa dreifach so groß ist wie die des Petrolätherextraktes, bildet nach dem Trocknen eine grüne pulverige Masse. Auf Grund vieler Versuche erwies sich die folgende Art der Aufarbeitung als die günstigste: man verseift die Masse wie gewöhnlich mit alkoholischer Lauge, verdampft den Alkohol und verdünnt mit Wasser; dabei fällt ein braungrüner, gallertiger Niederschlag aus, der abfiltriert und wiederholt mit warmem Wasser gewaschen wird (am besten durch Dekantieren). Die wässerigen Filtrate A werden vereinigt, der Niederschlag dagegen in Alkohol gelöst und durch Zusatz von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure ausgefällt; die Fällung wird filtriert, gewaschen, getrocknet und in Äther gelöst. Nun wird die Ätherlösung mit 1%iger wässriger Kalilauge ausgeschüttelt, wobei sich der Körper wieder als in Äther und Wasser schwer lösliche Verbindung abscheidet und so am wirksamsten von Begleitstoffen befreit wird. Man filtriert ab, wäscht gut mit Wasser aus, löst den Niederschlag in Alkohol und fällt mit verdünnter Säure. Nach dem Waschen und Trocknen krystallisiert man den Stoff aus Alkohol um, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt werden.

Sowohl der Körper selbst, wie auch seine Alkaliverbindungen haben die Neigung gallertig auszufallen, die Gallerten trocknen glasig ein; läßt man sie jedoch, vor Verdunstung geschützt, längere Zeit stehen, so bemerkt man kleine weiße Kügelchen, aus denen allmählich feine, glänzende, radial angeordnete Nadeln hervordringen; zuletzt ist die ganze Masse in einen Krystallbrei verwandelt. Diese Umwandlung in den krystallisierten Zustand dauert bald einige Tage, bald auch Wochen und ist von bisher nicht feststellbaren Umständen abhängig. Am sichersten erhält man den Stoff im krystallisierten

Zustande, wenn man ihn aus Alkohol umkrystallisiert, der eine geringe Menge einer starken Säure enthält.

Der Stoff bildet Nadeln, die sich bei  $281^{\circ}$  zersetzen (wenn das Kapillarrohr in den kalten Schmelzpunktsapparat eingeführt wird; war der Apparat schon vorher auf etwa  $250^{\circ}$  erhitzt worden, so liegt der Zersetzungspunkt 2 bis  $3^{\circ}$  höher).

Der Körper ist löslich in Äther, Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Chloroform, Trichloräthylen, Eisessig, Benzol und Toluol, unlöslich in Petroläther. Aus allen diesen Lösungsmitteln fällt er — besonders beim schnelleren Verdampfen derselben — als durchsichtige Gallerte aus. Er ist optisch inaktiv. Die Liebermann'sche Reaktion ist positiv (Rot-Violett-Blau-Grünfärbung), die Hesse-Salkowski'sche Reaktion negativ, die Reaktionen nach Moleschott und Mach schwach.

Bezüglich der krystallographischen Beschaffenheit teilte Herr Dr. C. Hlawatsch folgendes mit:

»Die Krystalle bilden Büschel sehr dünner Nadeln. Unter dem Mikroskope zeigten sie bei gekreuzten Nicols parallele Auslöschung, in der Längsrichtung liegt die Richtung der größten Lichtbrechung. Die Nadeln zeigen schwache Doppelbrechung, zum Teil mit übernormalen Interferenzfarben (graublau erster Ordnung); diese scheinen auf einer Fläche zu liegen, die angenähert senkrecht zur spitzen Bisectrix steht. Ein Krystall ließ im konvergenten Lichte einen Achsenbalken erkennen, demnach ist die optische Achsenebene in der Längsrichtung gelegen. Die Krystalle sind also mutmaßlich monoklin mit Längstreckung nach der Orthodomenzone.«.

#### Analyse:

3.983 mg Substanz, 3.90 mg  $H_2O$  und 11.255 mg  $CO_2$ .

3.734 » » 3.70 »  $H_2O$  » 10.490 »  $CO_2$ .

Gef.:  $H = 10.95$ ,  $11.07\%$ ,  $C = 77.09$ ,  $76.52\%$ .

#### Molgewicht nach Rast:

0.355 mg Substanz, 3.870 mg Kampfer, Depression  $10^{\circ}$ ,  $m = 367$ .

0.347 » » 3.3085 » » »  $11^{\circ}$ ,  $m = 380$ .

Diese Werte entsprechen der Formel  $C_{21}H_{10}O_3$  (ber.  $H = 10.64\%$ ,  $C = 76.60\%$ ,  $m = 376$ ).

Der Stoff ist dem Körper (e) der Wallnußrinde in hohem Grade ähnlich (siehe daselbst), doch ist die Identität noch nicht sicher.

Bezüglich der Derivate konnte folgendes festgestellt werden:

1. Der Körper ist nicht nitrierbar,
2. er liefert, in Chloroformlösung bromiert, ein Produkt, das in farblosen Blättchen vom Fp.  $211^{\circ}$  krystallisiert; die Substanz ist sehr zersetzlich und färbt sich gelblich, kann aber, mit Petroläther überschichtet, kurze Zeit vor Zersetzung geschützt werden,
3. der Stoff ist acetylierbar. Mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat einige Stunden gekocht, liefert er ein Produkt, das in glashellen, flachen Nadeln krystallisiert. Der Zersetzungspunkt liegt bei  $277^{\circ}$  also sehr nahe dem des nativen Körpers. Daß aber eine chemische Reaktion stattgefunden hat, geht



hervor aus der großen Erniedrigung des Mischschmelzpunktes beider Körper, aus der abweichenden Gestalt der Acetylproduktkrystalle und aus dem Umstand, daß der acetylierte Körper niemals gallertig ausfällt.

Da die Krystalle besser ausgebildet sind wie die der Stammsubstanz, konnten sie krystallographisch genauer charakterisiert werden. Herr Dr. C. Hlawatsch berichtet darüber folgendes:

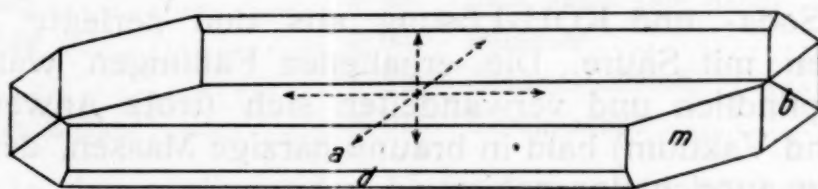
»Die Krystalle sind farblose, langgestreckte Blättchen von etwa 2 bis 3 mm Länge und  $\frac{1}{2}$  mm Breite mit mäßig starker Doppelbrechung. Im konvergenten Lichte zeigen sie eine auf der Blättchenebene fast genau senkrecht stehende, stumpfe Bisectrix; aus dem Bilde läßt sich schließen, daß der stumpfe Achsenwinkel nicht sehr groß, also der spitze groß ist, die Achsenebene liegt in der Längsrichtung. Die Doppelbrechung dürfte von 0.018 nicht stark verschieden sein, der Glanz der Blättchen läßt nicht auf einen hohen Brechungsexponenten schließen.

Die Messung, an zwölf Krystallen angestellt, ergab wegen der Dünne der Blättchen keine sehr genauen Resultate, doch ergab sich mit Sicherheit, daß die Krystalle nicht, wie man aus den optischen Beobachtungen schließen sollte, rhombisch sind, sondern monoklin, wahrscheinlich prismatische Klasse und nach der Orthodomenzone gestreckt. Die folgende Tabelle gibt die Messungsergebnisse am zweikreisigen Goniometer bei Polarstellung der Orthodomenzone.

	Symb.	Anz.	gemessen		berechnet		Winkel
			$\xi_0$	$90-\eta_1$	$\xi_0$	$90-\eta_1$	an den Kanten
<i>b</i>	010	2	$\infty$	$0^\circ 02'$	$\infty$	$0^\circ$	
<i>a</i>	100	21	$89^\circ 52'$	$89^\circ 58'$	$90^\circ 00'$	$90^\circ 00'$	$c:m = 87^\circ 22'$
<i>c</i>	001	22	4 17 8	89 58	4 17 8	90 00	$d:m = 56^\circ 50'$
<i>m</i>	110	21	90 15	37 50 3	90 00	37 50 3	$m:m = 5^\circ 16'$
<i>p</i>	$\bar{1}11$	5	60 32	40 42	63 06 8	39 59	
<i>d</i>	$\bar{1}01$	17	63 06 8	89 54	63 06 8	90 00	
<i>q</i>	011	2	7 22 8	26 47	4 17 8	30 50	

Daraus berechnet sich das Achsenverhältnis:  $a:b:c = 1.29065:2:2.63500$ ;  $\beta = 94^\circ 17' 8''$ . Die Genauigkeit ist nur zum Zwecke der Kontrolle, sie dürfte höchstens auf 0.01 gehen, da  $\bar{1}01$  sehr schmal und schlecht ausgebildet war. Die Krystalle sind sehr oft Zwillinge nach *c* (001), sie sind spaltbar nach *a* und *m*.

Die Zeichnung gibt das schematische Aussehen der einfachen Krystalle wieder.



Figur.

4. Der oben beschriebene Körper gibt eine Kaliumverbindung, die aus der Äther- oder Acetonlösung des Stoffes durch wässrige



Lauge gefällt wird. Die Verbindung fällt zunächst in Flocken aus, die aus äußerst kleinen Nadelchen bestehen. Beim längeren Verweilen in der Mutterlauge wachsen die Krystalle und werden für das bloße Auge wahrnehmbar; unter dem Mikroskop erscheinen sie als lange dünne Nadeln, die infolge ihrer Weichheit manches Mal peitschenartig gekrümmt erscheinen. Die Substanz ist nur in alkalischer Lösung beständig, an Wasser und Alkohol wird das Alkali leicht abgegeben; daher war die Ausführung einer Kaliumbestimmung nicht möglich. Die Natriumverbindung gleicht völlig der Kaliumverbindung, nur ist das Krystallisationsvermögen der ersteren ein wenig geringer.

5. Die Substanz ist methylierbar. Dimethylsulfat in alkalischer Lösung wirkte nicht genügend energisch ein, weshalb Diazomethan verwendet wurde. Man löste die gewogene Substanz in Methylalkohol, fügte die mutmaßlich nötige Menge Nitrosomethylurethan zu und ließ durch langsames Zutropfen von methyalkoholischer Lauge unter Kühlung das Diazomethan im status nascens einwirken. Das Reaktionsprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert; es ergaben sich farblose, gleichartig aussehende Krystalle vom Fp. 214 bis 215° (ohne Zersetzung). Der methylierte Körper gibt ebenfalls eine schwer lösliche Kaliumverbindung.

#### Methoxylbestimmung.

Der ursprüngliche Körper enthält keine Methoxylgruppe. Die Mikromethoxylbestimmung im obigen Produkt ergab kein genaues Resultat, doch läßt sich daraus entnehmen, daß nur eine Methylgruppe in das Molekül eingetreten ist. 3·298 mg Substanz gaben 2·356 mg AgJ, daher  $\text{CH}_3\text{O } 9\cdot43\%$ ; ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_2\cdot\text{OCH}_3$ : 7·94%

6. Der Körper ist gegen Oxydationsmittel recht widerstandsfähig. Die Oxydation in Eisessig mit gepulvertem Kaliumpermanganat ergab neben harzigen Stoffen ein niedrigschmelzendes, weißes Produkt, das aber wegen zu geringer Menge nicht näher untersucht werden konnte.

Aus den mitgeteilten Beobachtungen geht hervor, daß der in Rede stehende Stoff ein mehrkerniger, stark hydrierter Körper ist, der eine Doppelbindung, eine Alkohol- und eine Carboxylgruppe enthält. Er soll als Platanolsäure bezeichnet werden.

Die oben erwähnten alkalischen Lösungen der Harzsäuren (A) ergaben bei der Zerlegung mit Mineralsäure einen grünlichen flockigen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen in Äther gelöst wurde; die ätherische Lösung schüttelte man nach dem Tschirch'schen Verfahren der Reihe nach mit einprozentiger Ammonkarbonat-, Soda- und KOH-Lösung aus und zerlegte diese Ausschüttelungen mit Säure. Die erhaltenen Fällungen waren jedoch sehr luftempfindlich und verwandelten sich (trotz Anwendung von  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und Vakuum) bald in braune harzige Massen, deren weitere Verarbeitung aussichtslos schien.

III. Der Alkoholauszug enthielt wie gewöhnlich Phlobaphene, Gerbstoffe und Zucker. Die ersteren schieden sich bei Behandlung des Alkoholextraktes mit Wasser als braungrüne, pulverige Masse aus, die durch Auflösen in heißem Alkohol und Fällung mit sehr

verdünnter Salzsäure gereinigt wurde. Die Reaktionen glichen denen der Gerbstoffe. Die letzteren wurden als Bleisalze gefällt und in bekannter Weise isoliert. Sie bilden eine braune, amorphe, trockene Masse. Die Kalischmelze lieferte Brenzkatechin (nachgewiesen durch die qualitativen Reaktionen).

#### Reaktionen der Gerbstoffe in wässriger Lösung:

Eisenchlorid, Kupferacetat und -sulfat: grüne Niederschläge; Bleizucker: braune Fällung; Kaliumbichromat und Ammonmolybdat: braune Niederschläge; Kaliumnitrit, und Salzsäure, Bromwasser, Zinnchlorid, Ätzbaryt: gelbe Fällungen; Brucinlösung, Kochsalz-Gelatine und Formalin-Salzsäure: graue oder gelbgraue Niederschläge.

Im Filtrat der Bleiniederschläge fand sich Invertzucker.

#### Nachweis:

Eine Lösung, die pro 100  $\text{cm}^3$  3.968 g Kupfer reduzierte, drehte im 2 dm Rohr  $2.4^\circ$  Ventzke nach links; daher in 100  $\text{cm}^3$  1.137 g Glukose und 1.080 g Fruktose. Die Zuckerlösung lieferte mit Phenylhydrazin das Phenylsazon vom Fp.  $203^\circ$ .

IV. Der Wasserauszug enthielt Mineralstoffe und Polysaccharide. Die letzteren ergaben bei der Säurehydrolyse bloß Pentosen; Galaktose und Mannose ließen sich nicht mit Sicherheit konstatieren.

#### Quantitative Bestimmungen:

1. 17.6533 g Trockensubstanz lieferten 0.2677 g Petroläther-, 0.6710 g Äther- und 1.4573 g Alkoholauszug;

2. 15.6563 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1000  $\text{cm}^3$  gebracht; 100  $\text{cm}^3$  dieser Lösung lieferten 0.260 g Trockenrückstand und 0.018 g Extraktasche; 100  $\text{cm}^3$  derselben Lösung benötigten zur Neutralisation 1.7  $\text{cm}^3$  Lauge (1  $\text{cm}^3 = 0.00627$  g KOH); 300  $\text{cm}^3$  derselben Lösung, auf 25  $\text{cm}^3$  eingeeengt, mit etwas Salzsäure versetzt und mit Alkohol gefällt, gaben (nach Abzug der Asche) 0.218 g Polysaccharide; 100  $\text{cm}^3$  derselben Lösung nach der offiziellen Methode entgerbt, gaben 0.1783 g Rückstand, somit 0.0817 g Gerbstoffe; 100  $\text{cm}^3$  derselben Lösung wurden mit Bleiessig auf 110  $\text{cm}^3$  gebracht, 40  $\text{cm}^3$  des entbleiten Filtrates reduzierten aus Fehling'scher Lösung 0.0429 g Kupfer;

3. 4.1312 g Trockensubstanz lieferten nach der Wendermethode 2.343 g Rohfaser.

4. 3.0152 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 15.81  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1  $\text{cm}^3 = 0.00309$  g N);

5. 2.367 g Trockensubstanz ergaben 0.0921 g Asche.

Somit in 100 Teilen Trockensubstanz:

Petrolätherauszug .....	1.52	Sämtl. in Wasser lösl. Stoffe ....	16.60
Ätherauszug .....	3.80	wasserlösliche Mineralstoffe .....	1.15
Alkoholauszug .....	8.25	freie Säure (als KOH) .....	0.68
Polysaccharide .....	4.64	Rohfaser .....	56.73
Gerbstoffe .....	5.22	Gesamtstickstoff .....	1.62
Reduzierender Zucker .....	3.91	Gesamtasche .....	3.89

Die in den vorliegenden Untersuchungen angegebenen Mikroanalysen und Mikromolekulargewichtsbestimmungen sind von den Herren Dr. A. Friedrich (Wien), Prof. Dr. K. Öttinger (Wien) und Dr. O. Wintersteiner (Graz) ausgeführt worden, wofür wir ihnen unseren besten Dank sagen.





# Über die Darstellung des Stearolaktons

Von

Alfred Blumenstock

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1925)

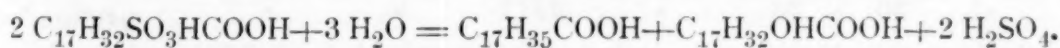
Bei den Versuchen, reines Stearolakton darzustellen, hat es sich gezeigt, daß die Literaturangaben hierzu unzureichend sind und stellenweise widerspruchsvoll, da es den Autoren nicht so sehr daran gelegen war, gerade das Stearolakton einwandfrei zu identifizieren, als vielmehr aus dem Ausgangsmaterial, der technischen Ölsäure, feste Produkte zu gewinnen, die sich eventuell für technische Zwecke (Kerzenmaterial) verwenden ließen.

Der folgende Überblick aus der diesbezüglichen Literatur zeigt, daß die Darstellungsweisen in großen Zügen aus zwei Methoden bestehen: 1. Der Einwirkung von Schwefelsäure und 2. der Einwirkung von Chlorzink auf Ölsäure.

## Historischer Teil.

Der erste, der die Einwirkung von Schwefelsäure auf Ölsäure untersuchte, war Fremy im Jahre 1836.<sup>1</sup> Aus dem Einwirkungsprodukt ergab sich eine Säure, die er Hydromargaritinsäure nannte, die sich aber dann später<sup>2</sup> als Oxystearinsäure erwies. Nach Fremy entstehen bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ölsäure »acides sulfomargarique« und »sulfo oleique«, welche durch Kochen mit Wasser in »acides métamargarique« (50° Schmelzpunkt), »hydromargarique« (Schmelzpunkt 60°) und einer von ihm »hydromargaritique« benannten Säure (Schmelzpunkt 68°) und in zwei flüssige Metaölsäuren (acides métaoleique) und Hydroölsäuren (hydrooleique) zerlegt werden.

Im Jahre 1882 erschien eine Arbeit von Armand Müller-Jakobs<sup>3</sup> in Moskau, der Schwefelsäure auf Ölsäure einwirken ließ und die so erhaltene Sulfosäure der Ölsäure mit Wasser kochte. Den Reaktionsvorgang formulierte er folgendermaßen:



Beim Abkühlen des Säuregemenges krystallisierte feste Fettsäure aus, die als Kerzenmaterial brauchbar war. Er glaubt, daß sich Stearinsäure und Oxyölsäure gebildet haben, während L. Liechti und W. Suida<sup>4</sup> annahmen, daß sich bei dieser Reaktion nur Oxyölsäure bildet. Dieselben Autoren sind auch der Meinung, daß die Entstehung der Oxysäure nicht durch Oxydation mittels Schwefelsäure erfolgt, sondern daß eine direkte Anlagerung von Schwefelsäure eintritt.

<sup>1</sup>) Ann. Chem., 19, 296; 20, 50; 33, 10, 15.

<sup>2</sup>) Vgl. K. Hell u. J. Sadomsky, B. 24, 2393 (1891).

<sup>3</sup>) Ber., 15, 548 (1882).

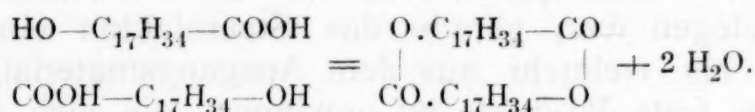
<sup>4</sup>) Ber., 16, 2453 (1883).

A. Ssabanejew<sup>1</sup> läßt Schwefelsäure auf Ölsäure im Verhältnis von 1:1 Mol einwirken, bekommt ebenfalls ein festes Produkt und gelangt zu dem Ergebnis, daß von dem Einwirkungsprodukt 200/0 als Sulfoverbindung erhalten, 700/0 Oxystearinsäure gebildet wird, und 7 bis 150/0 unverändert bleiben.

Die ersten, die den Vorgang genauer studiert haben, sind Michael, Konstantin und Alexander Saytzeff.<sup>2</sup>

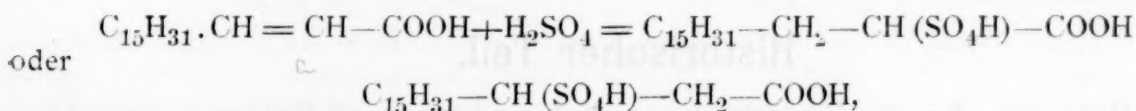
Aus 100 g durch Verseifung von Mandelöl gewonnener und über das Bleisalz gereinigter Ölsäure und 35 g Schwefelsäure von 66° Baumé wird nach ein-tägigem Stehen in der Kälte und Zerlegung des Produktes mit Wasser neben Anhydriden Oxystearinsäure erhalten, die aus Äther umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 83 bis 85° zeigt. (Ssabanejew gibt einen Schmelzpunkt von 79° an.) Außerdem wird nach zwölfstündigem Erhitzen von Oxystearinsäure mit rauchender Salzsäure im Bombenrohr ein farbloser Sirup erhalten, der dieselbe Zusammensetzung wie die Ölsäure hat. Er löst sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol und ist nur in Äther löslich, besitzt keine sauren Eigenschaften und addiert kein Brom.

Die Saytzeffs nehmen an, daß es ein nach folgender Reaktion entstandenes Anhydrid ist:



Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Oxystearinsäure wird ein sirupartiges Anhydrid neben zwei anderen Jod addierenden, also ungesättigten Anhydriden gewonnen. Für die Ölsäure wird eine  $\beta$ - $\gamma$ -Doppelbindung angenommen.

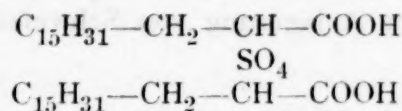
Der nächste, der eine umfassendere Arbeit über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Ölsäure ausgeführt hat, ist Geitel.<sup>3</sup> Nach ihm geht die Reaktion folgendermaßen vor sich:



welche Verbindung durch Kochen mit Wasser leicht in  $\alpha$ -, beziehungsweise  $\beta$ -Oxystearinsäure übergeführt wird. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ölsäure verwendet Geitel 282 g auf 0° abgekühlte Ölsäure und 98 g Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1.836, welche er langsam unter Umrühren und Abkühlen einträgt. Nach dem Zusatz von Wasser und längerem Stehen schieden sich silberglänzende Krystalle aus, die sich als Oxystearinsäure erwiesen. Die erhaltene Masse war schwefelhaltig und löslich in Alkohol. Eine heiße alkoholische Lösung fällte Geitel in drei Fraktionen mit Wasser und erhielt für diese folgende Schmelzpunkte:

I. Fraktion:	46 bis 48°	enthaltend	23.80/0	Ölsäure	berechnet	aus der	Jodzahl
II.	> 43 > 44	>	30.8	>	>	>	>
III.	> 36 > 38	>	37.2	>	>	>	>

während in der Mutterlauge hauptsächlich Stearinschwefelsäure gelöst blieb. Er erklärt sich die Abscheidung dieser Krystalle dadurch, daß sich in dem durch die verdünnte Schwefelsäure abgeschiedenen Säuregemisch neben der Ölsäure auch  $\alpha$ -Oxystearinsäure und  $\alpha$ -Stearinschwefelsäure befinden, die wahrscheinlich und besonders bei hoher Temperatur einen neutralen Distearinschwefelsäureester von der Formel:



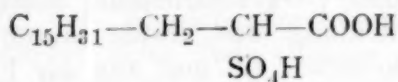
<sup>1</sup> Ber., 19, 239 (1886).

<sup>2</sup> J. pr. Ch., 35, 369—390 (1887).

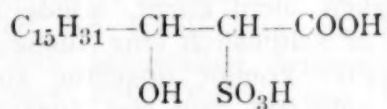
<sup>3</sup> Ebenda, 37, 53 (1888).

bilden. Den Körper rein darzustellen gelang nicht, da noch immer Stearinschwefelsäure beigemischt war. Geitel glaubt auch, daß die abgeschiedenen Krystalle durch längeres Stehenlassen eine Spaltung in Schwefelsäure und Oxystearinsäure erleiden.

Die  $\alpha$ -Stearinschwefelsäure erhält er, indem er ein frisch bereitetes Einwirkungsprodukt von Schwefelsäure auf Ölsäure mit eiskalter Glaubersalzlösung von der überschüssigen Schwefelsäure befreit, in Äther auflöst und diese Lösung mit Wasser ausschüttelt. Es ist eine braune, zähe Flüssigkeit, löslich in Wasser, Alkohol und Äther, die, wenn sie wasserfrei längere Zeit stehen bleibt, weiße, sich als  $\alpha$ -Oxystearinsäure erweisende Krystalle ausscheidet und der Geitel die Formel



oder nach Ssabanejew die Formel



zuschreibt.

$\alpha$ -Oxystearinsäure erhält er auch durch Zersetzung der  $\alpha$ -Stearinschwefelsäure (oder eines ihrer Salze) bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren. Sie ist aber nie rein, sondern stets mit einem in Alkohol schwer löslichen Anhydrid gemischt, von dem man sie durch wiederholtes Umkrystallisieren befreien muß, Schmelzpunkt 81 bis 81.5°, löslich in Alkohol und Äther. In der ursprünglichen Stearinschwefelsäure fand er auch eine kleine Menge einer  $\beta$ -Stearinschwefelsäure, welche durch Kochen mit verdünnten Säuren in  $\beta$ -Oxystearinsäure übergeht. Die Reindarstellung gelang nicht. Durch Erhitzen der  $\alpha$ -Oxystearinsäure auf 200° erhält er einen braunen Sirup, dessen Säurezahl von 186.6 auf 71.3 gefallen war. Er neutralisiert dann genau die noch vorhandene Säure und schüttelt die mit Wasser versetzte alkoholische Lösung mit Petroläther aus, wodurch er eine zähe braune Masse erhielt, welche neutral reagierte. Es war also ein Anhydrid. Aus den Produkten der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ölsäure gelang es ihm auch nach Neutralisieren und Ausschütteln der alkoholischen Lösung mit Petroläther neben obigem zähen Anhydrid durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol ein zweites festes Anhydrid in feinen, weißen Krystallblättchen zu bekommen. Diese hatten einen Schmelzpunkt von 47° bis 48° und waren in Alkohol, Äther und Petroläther löslich, in Alkalien nur beim Kochen. Mit Acetylchlorid behandelt zum Nachweis etwa vorhandener Hydroxylgruppen trat keine Salzsäureentwicklung ein. Die Jodzahl war 0.

Er stellt noch die oxystearinsauren Ca- und Ba-Salze dar, welche sich unter Aufnahme von Wasser bilden; zersetzt man aber solche Salze durch Säuren, so scheidet sich nicht, wie man vermuten sollte, die entsprechende Säure ab, sondern man erhält wieder das ursprüngliche Anhydrid, weshalb er obiges Salz als  $\gamma$ -Oxyverbindung und das obige feste Anhydrid als Lakton der  $\gamma$ -Oxystearinsäure auffaßt.

Im Jahre 1888 fand A. Saytzeff<sup>1</sup> neben der gewöhnlichen Ölsäure auch eine isomere Ölsäure, von ihm feste Ölsäure genannt. Diese letztere erhält er durch Destillation von Oxystearinsäure (100 bis 150 mm, 280 bis 300°). Die Fraktion bis 285° gibt nach Umschmelzen einen beträchtlichen Anteil von Oxystearinsäure, die Fraktion 285 bis 300° besteht hauptsächlich aus der festen und der gewöhnlichen Ölsäure. Er isoliert die feste Ölsäure von der Oxystearinsäure, indem er von der ganzen Fraktion das Zinksalz bildet. Nur das Zinksalz der Ölsäure geht dabei in Lösung. Er erklärt sich die Bildung der Isomeren der Ölsäure theoretisch daraus, daß er die Oxystearinsäure als  $\beta$ -Oxystearinsäure auffaßt. Dadurch wird sowohl die Neigung dieser Säure, leicht Wasser abzuspalten, als auch ihre Fähigkeit, zwei isomere Ölsäuren mit  $\alpha\beta$ - und  $\beta\gamma$ -Doppelbindung zu geben, verständlich.

<sup>1</sup> J. pr. Ch., 37, 269 (1888).



Der Schmelzpunkt der neuen Säure ist 44 bis 45°, löslich in Äther und Alkohol. Saytzeff will auch durch weitere Einwirkung von Schwefelsäure und Wasser auf feste Ölsäure zwei verschiedene Oxystearinsäuren bekommen haben, die ein Beweis seiner Anschauung wären.

In Frankreich arbeitete I. David an der industriellen Umwandlung von Oleinsäure in Stearolakton und Monooxystearinsäure.<sup>1</sup> Beim Mischen von Schwefelsäure und Olein, das auf 0° abgekühlt ist, entstehen nach ihm  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Stearinschwefelsäuren.

Beim Zusatz von Wasser, unter Vermeidung von Temperaturerhöhungen findet die Abscheidung einer Ölschicht statt, welche aus 500/10 unzersetzter Sulfo- säure und aus 500/10  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Oxystearinsäure besteht.

Setzt man nach Abscheidung des ersten sauren Wassers von neuem Wasser zu, so löst sich das Öl vollkommen auf und aus der Flüssigkeit scheiden sich bei 4 bis 5° zirka 18 bis 200/10 Stearolakton aus. Nach Kochen der zurückbleibenden Flüssigkeit scheiden sich später wieder die Krystalle der Oxystearinsäure aus. Wenn man aber die Flüssigkeit nicht kocht, sondern stehen läßt, bekommt man wieder Stearolakton. So will er schließlich eine Ausbeute von 500/10 an Stearolakton erhalten haben. Lewkowitsch<sup>2</sup> kommt ungefähr zu denselben Ergebnissen wie Saytzeff. Er stößt auf ein Anhydrid von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{34}O_2$ , dem er die Formel eines Laktons der  $\gamma$ -Oxystearinsäure gibt.

Der Autor meint, daß sich durch Anlagerung der Schwefelsäure nicht eine, sondern zwei isomere Sulfostearinsäuren bilden, die durch Wasser in die entsprechenden Oxystearinsäuren zerlegt werden und zwar schon beim bloßen Liegen an der Luft, wobei sich die gebildeten Oxysäuren weiter teils unmittelbar, teils erst beim Kochen mit Wasser in ihr Lakton umwandeln. Auch hier wird also die entstandene Oxystearinsäure teilweise in Stearolakton verwandelt, das bei der nun folgenden Destillation unverändert übergeht, während die Oxystearinsäure dabei zum größten Teil in Ölsäure und Isoölsäure übergeführt wird.<sup>3</sup> Er glaubt, daß die »Hydrooxystearinsäure« eine  $\beta$ -Oxysäure ist und gibt auch für die Ölsäure  $\beta$ ,  $\gamma$ - und für die Isoölsäure  $\alpha$ ,  $\beta$ -Doppelbindung an.

Auf Grund einer Untersuchung über die Wanderung der Doppelbindung in der Ölsäure beschreiben A. A. Shukoff und P. J. Schestakoff<sup>4</sup> die von ihnen gefundenen Produkte, und zwar:

1. Oxystearinsäure, erhalten aus Sulfoölsäure, zeigte die Konstitution einer 1, 10-Oxystearinsäure ( $\beta$ -Oxystearinsäure nach Saytzeff).

2. Eine 1, 11-Oxystearinsäure ( $\alpha$ -Oxystearinsäure nach Geitel).

3. Ein Stearolakton, welches nach der Schmidt'schen Methode dargestellt und für das die Konstitution eines 1, 4-Laktons angenommen wurde. Bei der Ölsäure wird die Doppelbindung in der Mitte vermutet.

In einer späteren Arbeit<sup>5</sup> sagen dieselben Autoren, daß nicht nur  $\beta$ ,  $\gamma$  ungesättigte Säuren die entsprechenden Laktone bilden, sondern daß dieser Vorgang sich auch bei den anderen Doppelbindungen, z. B. zwischen dem neunten und zehnten Kohlenstoff abspielen kann. Dasselbe gilt auch für die entsprechenden Oxysäuren. Shukoff ist der erste, der bei der Ölsäure die Doppelbindung zwischen dem neunten und zehnten Kohlenstoff annimmt im Gegensatz zu den übrigen Autoren, die die Ölsäure als  $\beta$ ,  $\gamma$  ungesättigte Säure auffassen. Die Shukoff'sche Annahme hat in die gebräuchlichen Lehrbücher der organischen Chemie Eingang gefunden. Dagegen wird bei Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten (5. Auflage, 1908), eine  $\beta$ ,  $\gamma$ -Doppelbindung angenommen.

<sup>1</sup> C. r. d. l'Acad. de sciences, 124, 466 (1897).

<sup>2</sup> Chemisches Zentralblatt, 1897, II., 184 (J. soc. Chem.-Ind., 16, 389—95).

<sup>3</sup> Nach Hefter, Techn. der Fette u. Öle. Bd. III.

<sup>4</sup> J. pr. Ch., 67, 414 (1903).

<sup>5</sup> Chemisches Zentralblatt, 1908, II, 1414 (Journ. russ. phys.-chem. Ges., 40, 830—39).

Auch Alfred Eckert und Ottokar Halla<sup>1</sup> untersuchten die Stellung der Doppelbindung in der Ölsäure und nehmen an, daß durch Verschiebung der Doppelbindung  $\beta\gamma$  ungesättigte Säuren entstehen, die dann durch Schwefelsäure in die  $\gamma$ -Laktone umgewandelt werden.

Es wäre noch ein Verfahren des Amerikaners Grey<sup>2</sup> anzuführen, der die Ölsäure mit der doppelten Menge eines Petroläthers von nicht zu hohem Siedepunkt behandelt und diese Lösung bei 45° C mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt. Die angesäuerte Masse wird dann mit Wasserdampf destilliert, wobei er 50% Oxystearinsäure erhält. Der in der abgekühlten Petrolätherlösung gebliebene Anteil soll Stearolakton und die unveränderte Ölsäure enthalten.

Alle diese Verfahren beruhen auf der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ölsäure. Auf der Herstellung von Kondensationsprodukten beruht das Verfahren von Schmidt.<sup>3</sup> Nach ihm werden zehn Teile Ölsäure mit einem Teil Zinkchlorid auf 185° erhitzt; erstarrt eine Probe des Reaktionsproduktes nach ihrem Zersetzen mit Salzsäure beim Erkalten, so wird die Reaktion unterbrochen und das erhaltene Reaktionsgemisch durch wiederholtes Kochen mit Salzsäure und nachheriges Auswaschen mit Wasser gereinigt. So erhält man ein Fettgemisch, das sich nach Benedikt nach dem von ihm gefundenen Analysenresultat aus 8% flüssigen Anhydriden, 28% Stearolakton,<sup>4</sup> 40% Ölsäure und Isoölsäure, 28% Hydroxy-stearinsäure und 2% gesättigten Fettsäuren zusammensetzt.

Wird das nach den Schmidt'schen Angaben erhaltene Rohprodukt mit überhitztem Wasserdampf destilliert und das Destillat abgepreßt, so erhält man in der Hauptmenge Kerzenmaterial, bestehend aus Stearolakton und Isoölsäure. Die Untersuchung des rohen Destillates ergab für dasselbe die Zusammensetzung von 43·3% Ölsäure und Isoölsäure, 31% Stearolakton, 12% gesättigte Fettsäuren und 13·6% Unverseifbarem.

Durch Kalt- und Warmpressen erhält man aus dem Destillat eine Kerzenmasse, die sich aus 75·8% Stearolakton, 15·7% Isoölsäure und 8·5% gesättigten Fettsäuren zusammensetzt.

Auch Benedikt nimmt, wie schon erwähnt, für die Ölsäure eine  $\beta, \gamma$ -Doppelbindung an. Es bilden sich also auch hier zwei Chlorzinkadditionsprodukte (gerade wie sich zwei Oleinschwefelsäuren bilden). Dieselben zerfallen beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Oxystearinsäure und Zinkchlorid. Es ist nach Benedikt dieselbe Oxystearinsäure, die Geitel aus dem Einwirkungsprodukt der Schwefelsäure auf Ölsäure erhalten hat. Die eine geht unter Wasseraustritt sofort in Stearolakton über, weshalb sie als eine  $\gamma$ -Oxystearinsäure anzusehen ist. Der zweiten Oxystearinsäure käme dann die Formel einer  $\beta$ -Oxystearinsäure zu.

### Präparativer Teil.

Die Versuche zur Darstellung des Stearolaktons wurde anfangs nach der Vorschrift von Shukoff und Schestakoff unternommen. Leider stand mir die betreffende Originalabhandlung nicht zur Verfügung, sondern nur das Referat darüber im Chem. Zentralblatt.<sup>5</sup>

Die technische Ölsäure, die für die eigenen Versuche verwendet wurde, stammte teilweise von der »Öl- und Fett-A.-G., Wien«

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 34, 1815 (1913).

<sup>2</sup> Aus Hefter, Techn. d. Fette u. Öle. Bd. III.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 11, 71 (1890). R. Benedikt: Über Schmidt's Verfahren zur Umwandlung von Ölsäure in feste Fettsäuren.

<sup>4</sup> Shukoff (I. pr. Ch., 67, 414, 1903) erhält bei einer Überfrüfung nie mehr als 8 bis 9%.

<sup>5</sup> Chem. Zentralbl., 1903, I, 825; Journ. russ. phys.-chem. Ges., 35, 1—22.



und war sehr dunkel und dickflüssig. Zum größten Teil wurde aber Ölsäure, die mir von der Firma Schicht A.-G. in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt worden war, verwendet. Dieses Präparat war hellgelb und dünnflüssiger und nur zu einem geringen Teil mit festen Produkten (Stearin- und Palmitinsäure) vermengt. Die Versuche wurden in dem Verhältnis angesetzt, das Shukoff vorschreibt, der allerdings mit viel größeren Mengen gearbeitet hat als dies im Laboratorium möglich ist. Er nahm auf 4914 kg Ölsäure 1965·6 kg Schwefelsäure von 64° Bé.,<sup>1</sup> wogegen ich mit 100 g Ölsäure und 40 g Schwefelsäure begonnen habe und bis zu 1500 g Ölsäure und 600 g konzentrierter Schwefelsäure hinaufgegangen bin. Die Konzentration der Schwefelsäure wurde von 64 bis 66° Bé. variiert.

Die Angaben Shukoffs konnten nicht bestätigt werden. Als Reaktionsprodukt wurde nicht ein fester Körper, sondern ein dunkelbrauner flüssiger Rückstand erhalten, der trotz mehrmaligem Umlösen aus Alkohol wie auch aus Petroläther nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Versuche, diesen Rückstand ohne Erhitzen durch bloßes Vertreiben des Petroläthers im Vakuum zum Auskrystallisieren zu bringen, mißlangen ebenso wie ein nochmaliges Sulfurieren und Wiederholen des Prozesses mit dem sirupartigen Rückstand. Da dieser Mißerfolg anscheinend auf die Unreinheit der Ölsäure zurückzuführen war, wurde versucht, die Ölsäure durch Destillation zu reinigen.

### Destillation der Ölsäure.

Die Destillation der Ölsäure, deren Gehalt berechnet nach der Jodzahl 86·6% betrug, wurde in einem Claisen-Kolben ausgeführt, dessen säbelförmiger Ansatz sehr hoch am Kolbenhals angebracht war und eine kugelförmige Erweiterung trug, die mit Glasperlen gefüllt war. Überdies wurde das Abflußrohr mit einem nach oben offenen Zäpfchen in das säbelförmige Rohr eingeschmolzen. Dies war zur Verhütung des lästigen Überschäumens notwendig und bewährte sich sehr gut. Das Kondensationsrohr wurde kurz gehalten, weil die Ölsäure, beziehungsweise die darin enthaltenen festen Bestandteile sich in der Kälte rasch kondensieren. Der ganze Apparat war bis oben in ein Asbestgehäuse eingebettet, um Temperaturschwankungen möglichst zu verhüten. Der Kolben soll höchstens bis zu einem Drittel gefüllt sein. Das anfängliche Stoßen der Ölsäure, das auf den Gehalt an Wasser zurückzuführen ist, kann dadurch vermieden werden, daß man die Ölsäure vor der Destillation mehrere Stunden erhitzt, wobei der größte Teil des Wassers verdampft, und hierauf erst mit der Destillation im Vakuum beginnt. Bei 205 bis 210° und 12 mm Druck ging zuerst ein gelb-

<sup>1</sup> D. R. P., 150, 798 (1908).



stichiges, bei 210 bis 225° ein ganz farbloses Produkt über, welches in der Vorlage erstarrte. Das Destillat betrug zirka 80% der angewandten Menge. Der Rückstand im Destillationskolben waren schwarzbraune Zersetzungsprodukte. Das Destillat wurde nun durch Abnutschen von den festen Bestandteilen getrennt. Dieser Vorgang mußte mehrmals, auch nach tagelangem Stehen bei Zimmertemperatur wiederholt werden, weil sich immer wieder etwas abschied. Nach drei- bis viermaliger Wiederholung wurde die Ölsäure als wasserhelle Flüssigkeit erhalten, welche in braune Flaschen gefüllt wurde. Bei dieser Art der Aufbewahrung bleibt die Ölsäure auch nach mehrmonatigem Stehen unverändert klar. Der Gehalt an Ölsäure betrug bei diesem Produkt: 99·81% berechnet aus der Jodzahl.

### Sulfurierung der reinen Ölsäure.

Die Sulfurierung dieser Ölsäure wurde nach der Vorschrift von Shukoff und Schestakoff<sup>1</sup> ausgeführt. Die Ölsäure wurde also einer möglichst gleichmäßigen Einwirkung der Schwefelsäure ausgesetzt, was dadurch erreicht wurde, daß der Zufluß der Schwefelsäure langsam vonstatten ging und die Temperatur bei 0° gehalten wurde. Dieses ist wichtig, da die Reaktionswärme nicht unbedeutend ist und bei höherer Temperatur leicht Zersetzung eintreten kann. Durch die Zugabe der Schwefelsäure (40 bis 600 g von 64° Bé. auf 100 bis 1500 g Ölsäure) wurde die Ölsäure dunkel und dickflüssig. Nach 3 bis 4 Stunden war die Sulfurierung beendet und es wurde nun das Gemisch 8 bis 10 Stunden auf dem Wasserbad auf 80 bis 85° erhitzt. Dabei konnte man einen schwachen Geruch nach Schwefeldioxyd wahrnehmen. Hierauf wurde  $\frac{1}{2}$  bis 1 Volumen Wasser zugesetzt und mit etwas Natriumsulfat ebenfalls auf dem Wasserbad zirka eine Stunde erwärmt. Die oben schwimmende Ölschicht wurde nun im Scheidetrichter vom Säurewasser getrennt, hierauf mit einer konzentrierten Kochsalzlösung gewaschen, das Wasser wieder abgelassen und dann mit der auf die Ölsäure berechneten Menge Sodalösung gewaschen. Durch den Zusatz der letzteren wurde die dunkle sulfurierte Ölsäure hellgelb und nahm salbenartige Konsistenz an. Dieses Produkt wurde mit Äther extrahiert, letzterer abdestilliert und es verblieb im Rückstand wieder die salbenartige Masse. Von diesem Produkt wurde ein Petrolätherauszug gemacht, und zwar sowohl mit als auch ohne Erhitzen. Der hierzu verwendete Petroläther wurde fraktioniert und nur der zwischen 40 bis 60° übergehende Teil benützt. Nach Abdunsten des Petroläthers verblieb eine braune gallertartige Masse, welche die Säurezahl Null zeigte und in Äther, Petroläther und Alkohol löslich, in Wasser unlöslich war. Auch hier blieben alle Versuche, Krystallisation zu erzielen, erfolglos. Ein nochmaliges Destillieren im Vakuum hatte nur zur

<sup>1</sup> Chem. Zentralbl., 1414, 1908.

Folge, daß die Konsistenz des Destillates salbenartig wurde. Es wurden die Versuchsbedingungen noch in der Hinsicht variiert, daß die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Ölsäure bei möglichst niedriger Temperatur durchgeführt wurde, daß nach der Eintragung der Schwefelsäure nicht so lange gekocht wurde und daß die Konzentration der Schwefelsäure durch Hinzufügen von rauchender Schwefelsäure vergrößert, beziehungsweise durch Wasserzusatz verringert wurde. Alle diese Versuche verliefen aber ergebnislos. Schließlich wurde das Erhitzen nach der Sulfurierung gänzlich aufgegeben und das Produkt gleich mit Wasser im Verhältnis von drei Teilen Wasser auf einen Teil sulfurierter Ölschicht versetzt. Das Wasser setzte sich zu Boden, in der Ölschicht bildeten sich nach zwei- bis dreitägigem Stehen massenhaft kleine weiße Krystalle. Um letztere von der Ölsäure zu befreien, wurde diese zwecks besserer Filtration mit noch mehr Wasser versetzt und hierauf filtriert. Es blieb ein fester Rückstand zurück, welcher in Alkohol, Äther und Petroläther leicht löslich war. Mit Wasser wurde eine Emulsion erhalten. Dieser Rückstand wurde über Wasser umgeschmolzen, worauf er sich als eine auf Wasser schwimmende hellgelbe Ölschicht ausschied, die in der Kälte erstarrte und aus Alkohol umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 47 bis 48° zeigte. Auch Geitel fand diese Krystalle mit dem Schmelzpunkt 48°, während Ssabanejew und die Saytzeffs viel höhere Schmelzpunkte bekommen (79°, beziehungsweise 83 bis 85°) und diese Krystalle als Oxystearinsäure ansprechen. Geitel dagegen meint, daß es sich um Sulfostearinsäure handeln dürfte, die erst durch die Einwirkung des Wassers in die entsprechenden Oxystearinsäuren zerlegt werden, was auch J. David annahm. Es dürfte sich auch bei den von mir gefundenen Körpern um Sulfostearinsäure handeln, da diese Krystalle nicht auftraten, wenn die mit Wasser versetzte sulfurierte Ölsäure auf dem Wasserbad erhitzt wurde und dabei wahrscheinlich die Zerlegung der Sulfostearinsäure in Oxystearinsäure rasch stattfindet. Eine nicht umkrystallisierte Probe erwies sich als schwefelhaltig, wie ein diesbezüglicher Versuch mit Nitroprussidnatrium zeigte, während die umkrystallisierte Verbindung schwefelfrei war.

Da die Säurezahl dieses Produktes mit 107·9 noch zu hoch war, wurde mit der berechneten Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung neutralisiert und hierauf ein Petrolätherauszug gemacht, wobei nur das Lakton in dem Petroläther sich lösen sollte, weil die gebildeten Na-Seifen in diesem praktisch unlöslich sind. Nach Abdestillieren des Petroläthers wurde wieder der weiße Körper erhalten, doch ergaben Messungen nach mehrstündigem Ausschütteln mit der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung nur eine unbedeutende Erniedrigung der Säurezahl, die noch immer 93·3 betrug. Später wurde zum Neutralisieren Bicarbonat angewendet, um die Gefahr der Verseifung des Laktons zu verringern, doch wurde auch hierbei die Säurezahl Null niemals erreicht.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Die niedrigste so erhaltene Säurezahl betrug 28·3.



Neben diesem weißen Produkt wurde auch eine braune sirupartige Flüssigkeit erhalten, die die Säurezahl Null zeigte, also ein Anhydrid war, aus der sich nach langem Stehen eine geringe Menge weißer Krystalle ausschied, die sich später als Stearolakton erwiesen.

Man kann also zusammenfassend sagen, daß die Methoden des Sulfurierens zum Zwecke der Gewinnung von Stearolakton, die sich in der Literatur finden, im großen und ganzen nicht einwandfrei sind, um ganz reines Stearolakton darzustellen. Die Methode von Shukoff mag sich im technischen Betriebe bewährt haben, im Laboratorium konnte kein Erfolg erzielt werden. Da Shukoff auch außer dem Schmelzpunkt keine näheren Angaben über die Reinheit des Stearolaktons bringt, erscheint es immerhin zweifelhaft, ob es sich bei dem von ihm gefundenen Produkt um eine chemisch einheitliche Substanz handelt.

### Behandlung der reinen Ölsäure mit Chlorzink.

Es wurde nun zur Darstellung des Laktons das von Schmidt vorgeschlagene und von Benedikt untersuchte Verfahren der Behandlung der Ölsäure mit Chlorzink gewählt.<sup>1</sup> Da für die Destillation mit überhitztem Wasserdampf im Laboratorium nicht die geeignete Apparatur vorhanden war, wurde die Destillation unter vermindertem Druck in eben demselben Apparat vorgenommen, in welchem früher die Ölsäure destilliert worden war. Auch hier empfiehlt es sich, vor der eigentlichen Destillation das Wasser durch Erhitzen zu entfernen und während der Destillation einen Kohlensäurestrom durchzuleiten. Bei 225 bis 235° und 12 mm Druck geht ein weißgelbliches durchsichtiges Öl über, welches in den Vorlagen sofort erstarrt. Das Destillat beträgt 70% vom Ausgangsmaterial und wurde durch Abpressen auf Tontellern vom flüssigen Anteil befreit. Es ist löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser. Aus Alkohol umkrystallisiert ergab das Produkt weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 46 bis 48°, S.-Z. 102·5 und V.-Z. 198·5, es war jedoch nicht einheitlich. Durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol gelang es, vier verschieden krystallisierende und schmelzende Substanzen zu erhalten. Die Hauptmenge, die aus feinen weißen Blättchen bestand, fiel zuerst aus und zeigte einen Schmelzpunkt von 75 bis 76°, S.-Z. 92·66, V.-Z. 186·2 (I). Die Ausbeute, die hier wie auch sonst auf die ursprüngliche Menge Ölsäure berechnet ist, betrug 21%. Nach längerem Stehen fielen dann seidenglänzende Nadeln (II) aus, die den Schmelzpunkt 48 bis 49°, S.-Z. 50·52, V.-Z. 201·3, zeigten. Die Ausbeute betrug 13%. Nach vollständigem Erkalten schied sich eine geringe Menge

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie. 11, 71 (1890).



grobkörniger Krystalle aus, die bei 64 bis 65° schmolzen. S.-Z. 73·52, V.-Z. 188·4. Ausbeute zirka 2·5%<sub>0</sub> (III). Die seidenglänzenden Nadeln kann man auch noch einfacher dadurch bekommen, daß man das Destillat nach dem Abpressen nicht in Alkohol, sondern in Petroläther löst und in der Kälte stehen läßt. Dann fallen die seidenglänzenden Nadeln mit dem Schmelzpunkt 48° zuerst aus.<sup>1</sup>

Da die Lösung nach dem Ausscheiden der Krystalle noch immer gefärbt blieb und sich doch auch nach wochenlangem Stehen weiter nichts ausschied, wurde der Alkohol, beziehungsweise der Petroläther abdestilliert und es blieb wieder eine braune sirupartige, viskose Masse zurück. Diese zeigte wieder die Säurezahl 0, war also ein Anhydrid. Aus diesem Anhydrid schieden sich aber nach tagelangem Stehen weiße schuppenförmige Krystalle aus, die wieder durch Abpressen von der sirupartigen Flüssigkeit getrennt wurden. Diese zeigten nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 51·2°, V.-Z. 198·5 und die Säurezahl 0 (IV). Es handelte sich also um das Lakton, doch war auch hier die Ausbeute gering. Die beste Ausbeute an Stearolakton wurde schließlich so erhalten, daß das Destillat nach dem Abpressen sofort in Alkohol gelöst und mit einer Sodalösung neutralisiert wurde, wobei man sich genau an die Vorschrift von Benedikt halten muß, genau zu neutralisieren, weil der geringste Überschuß an Alkali auf das Lakton schon verseifend einwirkt. Deshalb ist es auch besser, nicht, wie Benedikt es tut, mit Kalilauge, sondern mit Natriumcarbonat oder noch besser Natriumbicarbonat zu arbeiten. Das auf das genaueste neutralisierte Produkt wurde nun dreimal mit Petroläther extrahiert. Nach Abdunsten des Petroläthers verblieb die braune viskose Masse, welche nach längerem Stehen mit den

<sup>1</sup> Während die von mir gefundenen Verseifungszahlen mit denen von Benedikt meist gut übereinstimmen, liegen die Schmelzpunkte und Säurezahlen meist niedriger, einige jedoch auch höher als die von Benedikt. Dies kann möglicherweise darauf zurückzuführen sein, daß Benedikt nicht mit einer destillierten Ölsäure gearbeitet hat. Was die Produkte nach der fraktionierten Krystallisation anbelangt, wäre noch folgendes zu sagen: Benedikt behauptet, daß die Hauptmenge des Produktes nach der Destillation und dem Abpressen Isoölsäure und Stearolakton seien, neben geringen Mengen gesättigter Fettsäure. Die Isoölsäure hat nach Saytzeff den Schmelzpunkt 44 bis 45°, die Hauptmenge meines Produktes bestand aus Krystallen vom Schmelzpunkt 75 bis 76°. Es ist also anzunehmen, daß diese eher einer Oxystearinsäure entsprechen, weil auch Ssabanejew und die Saytzeffs für ihre Oxystearinsäuren ähnliche Schmelzpunkte angeben. Hingegen wäre es möglich, daß die seidenglänzenden Nadeln mit dem Schmelzpunkt 48 bis 49° eher einer Isoölsäure zukommen. Neben dem flüssigen Anhydrid ist Stearolakton jedenfalls zum geringsten Teil im Destillat enthalten. Über das flüssige Anhydrid kann nichts näheres ausgesagt werden und es gibt auch die Literatur darüber nichts an. Es ist also anzunehmen, daß die festen Bestandteile des Destillates ein Gemenge von Oxystearinsäuren (wobei es sowohl  $\alpha$  als  $\beta$  sein können), Isoölsäure und Anhydride sind. Die Behauptung von Lewkowitsch, daß die Oxystearinsäuren durch bloßes Liegen an der Luft oder durch Erhitzen mit Wasser Stearolakton geben, konnte nicht bestätigt werden.

weißen Schuppen übersät war, die sich durch Abpressen leicht von der Masse trennen ließen und hierauf noch zwei- bis dreimal umkrystallisiert werden mußten.

### Destillation der sulfurierten Ölsäure.

Da noch nicht versucht worden war, die mit der konzentrierten Schwefelsäure behandelte Ölsäure nach dem Zerlegen mit Wasser zu destillieren, wurde diese auch einer Destillation im Vakuum unterworfen und ergab im Destillat ebenfalls die weiße Masse, die nach dem Abpressen 50% vom Ausgangsmaterial betrug. Das destillierte, abgepreßte Produkt zeigte folgende Konstanten: Schmelzpunkt 46°, S.-Z. 113·1, V.-Z. 205·7. Die fraktionierte Krystallisation konnte auch hier unter gleichen Umständen mit Erfolg durchgeführt werden. Die Ausbeute des Produktes I wurde höher, dafür die des Produktes II niedriger gefunden.

Produkt	I:	Schmelzpunkt 72 bis 73°, S.-Z. 102·5, V.-Z. 178·7, Ausbeute 280/0.
	II:	48 » 47·63, » 200·1, » 90/0.
	III:	64 bis 65 » 76·16, » 217·0, » 20/0.

Das Produkt I waren wieder weiße Krystallblättchen, Produkt II seidenglänzende Nadeln, Produkt III war grobkristallinisch.

Die Unstimmigkeiten in Schmelzpunkten, Säurezahlen und Verseifungszahlen, die hier gegenüber der Chlorzinkmethode gefunden wurden, sind höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß diese Produkte trotz sorgfältigster Reinigung nicht als einheitlich bezeichnet werden können, ihre Trennung ist jedoch schwer, weil die Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln im großen und ganzen ziemlich gleich ist. Um halbwegs konstante Schmelzpunkte zu erhalten, mußte öfters umkrystallisiert werden. Eine nähere Untersuchung dieser Produkte wurde nicht vorgenommen, weil dies nicht im Rahmen meiner Arbeit lag. Diese Fraktionen wurden ebenso wie früher mittels der berechneten Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung auf das genaueste neutralisiert und ergaben sowohl eine größere Ausbeute an dem flüssigen Anhydrid wie auch an Stearolakton, nämlich aus 100 g destillierter Ölsäure, 17 g flüssiges Anhydrid, aus welchem 12 g Stearolakton erhalten wurden, während nach der Chlorzinkmethode nur 9 g flüssiges und daraus 4·5 g reines Stearolakton gewonnen wurden. Es ist also zu empfehlen, nach ersterer Methode zu arbeiten, weil die Ausbeute an Stearolakton größer und das Sulfurieren ein einfacherer Prozeß ist als die Behandlung mit Chlorzink.

Als Schmelzpunkt wurde stets die Temperatur des vollendeten Schmelzens angenommen. Die Säure- und Verseifungszahlen sind größtenteils Mittelwerte aus zwei oder drei Messungen. Von Verbrennungen der Produkte I, II und III wurde Abstand genommen,



weil bei dem geringen Unterschied in der Zusammensetzung dieser Verbindungen selbst eine noch so genaue Analyse kein Mittel für die Identifizierung der Körper gewesen wäre. Das chemisch reine Lakton, welches nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhalten wurde, schmolz scharf bei  $51.2^{\circ}$ . Es ist sehr leicht in Äther und Petroläther löslich. In  $100\text{ cm}^3$  96prozentigem Alkohol lösen sich bei  $25^{\circ}\text{ C.}$   $0.892\text{ g}$ ; V.-Z. betrug  $198.5$  (berechnet  $199$ ). Eine Verbrennung ergab sehr gute Übereinstimmung mit der Berechnung:

Einwage I:  $0.3281$  Substanz ergaben  $\text{H}_2\text{O} = 0.3538$ ,  $\text{CO}_2 = 0.9201$ .

Einwage II:  $0.3345$  „ „ „  $\text{H}_2\text{O} = 0.3604$ ,  $\text{CO}_2 = 0.9386$ .

Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ : C  $76.60\%$ , H  $12.15\%$ ;

gef.: I.  $76.48\%$ ,  $12.06$ ;

II.  $76.53\%$ ,  $12.06$ .

Zunächst mußte ich mich damit begnügen, wie es der eigentliche Zweck dieser Arbeit war, eine Methode zur Reindarstellung des Stearolaktons zu finden und die Verseifungsgeschwindigkeit dieses technisch wichtigsten Laktons zu messen.<sup>1</sup> Die Identifizierung der bei obiger Arbeit erhaltenen sehr interessanten Nebenprodukte mußte für einen späteren Zeitpunkt vorbehalten werden, jedoch sind diesbezügliche Untersuchungen bereits im Gange.

### Zusammenfassung.

Es wurde zur Darstellung des Stearolaktons zunächst das von Shukoff und Schestakoff vorgeschlagene Verfahren sowohl mit technischer als auch mit destillierter Ölsäure versucht, doch konnte damit im Laboratorium kein Erfolg erzielt werden. Aus dem ohne nachheriges Erhitzen sulfurierten Produkt schieden sich nach dem Versetzen mit Wasser weiße Krystalle ab, die jedoch sauer reagierten und vermutlich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxystearinsäuren waren, außerdem eine zähflüssige Masse, die keinen Säureverbrauch hatte und aus der sich in geringer Menge Stearolakton ausschied.

Weiters wurde das von Benedikt vorgeschlagene Chlorzinkverfahren versucht. Durch Destillation unter vermindertem Druck der mit Chlorzink behandelten Ölsäure und nachherige fraktionierte Krystallisation ergaben sich vier verschiedene Körper, wovon drei einen scharfen Schmelzpunkt zeigten, der vierte ein flüssiges Anhydrit war, aus dem sich Stearolakton ausschied.

Es wurde nun auch das sulfurierte Produkt einer Vakuumdestillation und nachherigen fraktionierten Krystallisation unterworfen, durch welches Verfahren die beste Ausbeute an Stearolakton erzielt werden konnte.

Der wesentliche Unterschied in meiner Darstellung des Stearolaktons gegenüber der bisherigen besteht in folgendem: Die Öl-

<sup>1</sup> Darüber wird demnächst hier berichtet werden.



säure wurde vorerst durch Destillation gereinigt, während keiner meiner Vorgänger diese Art der Reinigung ausgeführt hat. Weiters wurde auch das nach der Sulfurationsmethode erhaltene Produkt destilliert, und zwar ohne Wasserdampf, während die früheren Autoren nur von einer Destillation mit Wasserdampf bei dem nach der Chlorzinkmethode erhaltenen Produkte sprechen. Das Lakton wurde aus dem Destillat gewonnen, indem dieses nach vorherigem Abpressen in Alkohol gelöst, mit Alkali neutralisiert und hierauf in einem Petrolätherauszug das feste Lakton neben einem flüssigen Anhydrit erhalten wurde. Das Lakton zeigte den Schmelzpunkt  $51.2^{\circ}$ .

Für die Anregung zu dieser Arbeit und für die Unterstützung bei der Ausführung derselben, erlaube ich mir an dieser Stelle, Herrn Professor Dr. A. Kailan nochmals meinen besten Dank auszusprechen.

---

Die Fortbewegung der Insekten erfolgt durch die Kontraktion der Muskulatur, welche die Flügel in Schwingung versetzt. Die Flügel sind in zwei Paare unterteilt, die Vorderflügel und die Hinterflügel. Die Vorderflügel dienen hauptsächlich der Stabilisierung des Fluges, während die Hinterflügel die Haupttriebkraft liefern. Die Schwingen der Flügel werden durch die Pleuralmuskulatur angetrieben, die an der Basis der Flügel inseriert. Die Kontraktion dieser Muskeln führt zur Streckung und Flexion der Flügel, was den Auftrieb und die Fortbewegung ermöglicht.

Für die Fortbewegung sind auch die Gelenke der Flügel von großer Bedeutung. Die Flügelgelenke sind so konstruiert, dass sie eine große Flexibilität bei gleichzeitig hoher Stabilität bieten. Die Gelenke sind durch Ligamente und Sehnen miteinander verbunden, die die Bewegung des Fluges steuern. Die Fortbewegung der Insekten ist ein komplexer Prozess, der die koordinierte Arbeit von Muskeln, Gelenken und Nerven erfordert.

Die Fortbewegung der Insekten ist nicht nur auf den Flug beschränkt, sondern umfasst auch andere Arten der Fortbewegung wie Kriechen, Laufen und Schwimmen. Jede Fortbewegungsart ist an spezifische anatomische Merkmale angepasst. Zum Beispiel sind die Beine der Insekten für das Kriechen und Laufen spezialisiert, während die Schwimmfüße der aquatischen Insekten für das Schwimmen angepasst sind. Die Fortbewegung der Insekten ist ein faszinierendes Beispiel für die Vielfalt der biologischen Anpassungen.

### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Fortbewegung der Insekten ausführlich behandelt. Es wurde gezeigt, dass die Fortbewegung ein komplexer Prozess ist, der die koordinierte Arbeit von Muskeln, Gelenken und Nerven erfordert. Die Flügel sind ein zentraler Bestandteil der Fortbewegung der Insekten und sind in zwei Paare unterteilt. Die Pleuralmuskulatur angetrieben, welche die Flügel in Schwingung versetzt. Die Fortbewegung der Insekten ist nicht nur auf den Flug beschränkt, sondern umfasst auch andere Arten der Fortbewegung wie Kriechen, Laufen und Schwimmen. Jede Fortbewegungsart ist an spezifische anatomische Merkmale angepasst.

Die Fortbewegung der Insekten ist ein faszinierendes Beispiel für die Vielfalt der biologischen Anpassungen. Die Insekten haben sich im Laufe der Evolution zu einer der erfolgreichsten Tiergruppen entwickelt, was auf ihre Fähigkeit zurückzuführen ist, sich an verschiedene Lebensumgebungen anzupassen. Die Fortbewegung ist ein Schlüsselfaktor für den Erfolg der Insekten in ihrer Umwelt.

Die Fortbewegung der Insekten ist ein komplexer Prozess, der die koordinierte Arbeit von Muskeln, Gelenken und Nerven erfordert. Die Flügel sind ein zentraler Bestandteil der Fortbewegung der Insekten und sind in zwei Paare unterteilt. Die Pleuralmuskulatur angetrieben, welche die Flügel in Schwingung versetzt. Die Fortbewegung der Insekten ist nicht nur auf den Flug beschränkt, sondern umfasst auch andere Arten der Fortbewegung wie Kriechen, Laufen und Schwimmen.

Die Fortbewegung der Insekten ist ein faszinierendes Beispiel für die Vielfalt der biologischen Anpassungen. Die Insekten haben sich im Laufe der Evolution zu einer der erfolgreichsten Tiergruppen entwickelt, was auf ihre Fähigkeit zurückzuführen ist, sich an verschiedene Lebensumgebungen anzupassen. Die Fortbewegung ist ein Schlüsselfaktor für den Erfolg der Insekten in ihrer Umwelt.

Die Fortbewegung der Insekten ist ein komplexer Prozess, der die koordinierte Arbeit von Muskeln, Gelenken und Nerven erfordert. Die Flügel sind ein zentraler Bestandteil der Fortbewegung der Insekten und sind in zwei Paare unterteilt. Die Pleuralmuskulatur angetrieben, welche die Flügel in Schwingung versetzt. Die Fortbewegung der Insekten ist nicht nur auf den Flug beschränkt, sondern umfasst auch andere Arten der Fortbewegung wie Kriechen, Laufen und Schwimmen.

Jah  
chi  
pro  
chi  
Mo  
Dib  
1-o  
übe  
hat  
das  
klär  
die  
Met  
α-N  
stof  
äthe  
gelb  
1, 4

erwi  
den  
Meth  
zum  
Sauer  
ermö

## Darstellung gebromter $\alpha$ -Naphthochinone

### XVII. Mitteilung über Bromphenole

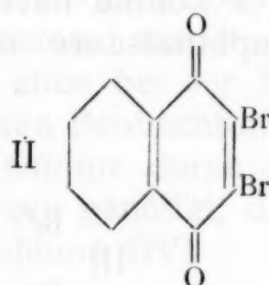
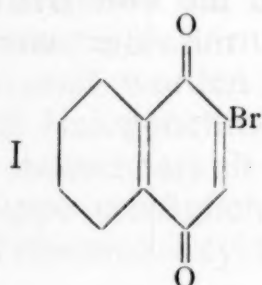
Von

Moritz Kohn und Lilly Schwarz

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juni 1925)

Anschließend an die im hiesigen Laboratorium in den letzten Jahren ausgeführten Arbeiten über Halogenphenole und Halogenchinone haben wir eine Reihe von Versuchen mit Bromsubstitutionsprodukten des  $\alpha$ -Naphthols und mit den zugehörigen Bromnaphthochinonen angestellt. Bei der Bromierung des  $\alpha$ -Naphthols mit zwei Molen Brom entsteht das von Biedermann<sup>1</sup> aufgefundene 2,4-Dibrom-1-oxynaphthalin. Wir hatten die Absicht, das 2,4-Dibrom-1-oxynaphthalin mit Kali und Dimethylsulfat in den Methyläther überzuführen und diesen der Nitrierung zu unterwerfen. Aber dabei hat sich ergeben, daß der bei der Einwirkung von Lauge auf das Dibrom- $\alpha$ -Naphthol entstehende blaue Farbstoff, um dessen Aufklärung sich bereits mehrere Forscher vergeblich bemüht hatten, die Methylierung unmöglich macht. Hingegen konnten wir den Methyläther in fast theoretischer Ausbeute durch Bromierung des  $\alpha$ -Naphtholmethyläthers mit zwei Molen Brom in Tetrachlorkohlensäurelösung gewinnen. Beim Eintragen des Dibrom- $\alpha$ -Naphtholmethyläthers in rauchende Salpetersäure resultiert ein prächtig krystallisierter, gelber Körper, der jedoch stickstofffrei ist und sich als das 2-Brom-1,4-Naphthochinon (I)



erwies. In unserem Falle ist somit bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf das 2,4-Dibrom-1-methoxynaphthalin das Methyl der Methoxylgruppe zu  $\text{CO}_2$  verbrannt worden, während das zum Methoxyl paraständige Bromatom unter Ersatz durch ein Sauerstoffatom eliminiert worden ist, wodurch die Chinonbildung ermöglicht wurde. Das 2-Brom-1,4-naphthochinon ist zuerst von

<sup>1</sup> Berl. Ber., 6, 1119 (1873).



Die Fortbewegung der Tiere ist ein sehr wichtiges Merkmal, das die Lebensweise und die Verbreitung eines Tieres bestimmt. Die Fortbewegung kann auf verschiedene Weise geschehen, z. B. durch Laufen, Schwimmen, Fliegen, Kriechen, etc. Die Fortbewegung ist ein sehr wichtiges Merkmal, das die Lebensweise und die Verbreitung eines Tieres bestimmt.

Die Fortbewegung der Tiere ist ein sehr wichtiges Merkmal, das die Lebensweise und die Verbreitung eines Tieres bestimmt. Die Fortbewegung kann auf verschiedene Weise geschehen, z. B. durch Laufen, Schwimmen, Fliegen, Kriechen, etc. Die Fortbewegung ist ein sehr wichtiges Merkmal, das die Lebensweise und die Verbreitung eines Tieres bestimmt.

### Fortbewegung

Die Fortbewegung der Tiere ist ein sehr wichtiges Merkmal, das die Lebensweise und die Verbreitung eines Tieres bestimmt. Die Fortbewegung kann auf verschiedene Weise geschehen, z. B. durch Laufen, Schwimmen, Fliegen, Kriechen, etc. Die Fortbewegung ist ein sehr wichtiges Merkmal, das die Lebensweise und die Verbreitung eines Tieres bestimmt.

Die Fortbewegung der Tiere ist ein sehr wichtiges Merkmal, das die Lebensweise und die Verbreitung eines Tieres bestimmt. Die Fortbewegung kann auf verschiedene Weise geschehen, z. B. durch Laufen, Schwimmen, Fliegen, Kriechen, etc. Die Fortbewegung ist ein sehr wichtiges Merkmal, das die Lebensweise und die Verbreitung eines Tieres bestimmt.

Die Fortbewegung der Tiere ist ein sehr wichtiges Merkmal, das die Lebensweise und die Verbreitung eines Tieres bestimmt.

Ge

Jah  
chi  
pro  
chi  
Mo  
Dib  
1-o  
übe  
hat  
das  
klä  
die  
Me  
z-N  
stor  
äth  
gell  
1, 4

erw  
den  
Met  
zum  
Sau  
erm

## Darstellung gebromter $\alpha$ -Naphthochinone

### XVII. Mitteilung über Bromphenole

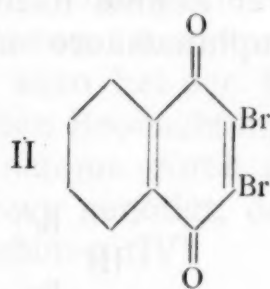
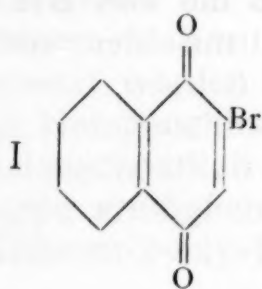
Von

Moritz Kohn und Lilly Schwarz

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juni 1925)

Anschließend an die im hiesigen Laboratorium in den letzten Jahren ausgeführten Arbeiten über Halogenphenole und Halogenchinone haben wir eine Reihe von Versuchen mit Bromsubstitutionsprodukten des  $\alpha$ -Naphthols und mit den zugehörigen Bromnaphthochinonen angestellt. Bei der Bromierung des  $\alpha$ -Naphthols mit zwei Molen Brom entsteht das von Biedermann<sup>1</sup> aufgefundene 2,4-Dibrom-1-oxynaphthalin. Wir hatten die Absicht, das 2,4-Dibrom-1-oxynaphthalin mit Kali und Dimethylsulfat in den Methyläther überzuführen und diesen der Nitrierung zu unterwerfen. Aber dabei hat sich ergeben, daß der bei der Einwirkung von Lauge auf das Dibrom- $\alpha$ -Naphthol entstehende blaue Farbstoff, um dessen Aufklärung sich bereits mehrere Forscher vergeblich bemüht hatten, die Methylierung unmöglich macht. Hingegen konnten wir den Methyläther in fast theoretischer Ausbeute durch Bromierung des  $\alpha$ -Naphtholmethyläthers mit zwei Molen Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung gewinnen. Beim Eintragen des Dibrom- $\alpha$ -Naphtholmethyläthers in rauchende Salpetersäure resultiert ein prächtig krystallisierter, gelber Körper, der jedoch stickstofffrei ist und sich als das 2-Brom-1,4-Naphthochinon (I)



erwies. In unserem Falle ist somit bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf das 2,4-Dibrom-1-methoxynaphthalin das Methyl der Methoxylgruppe zu  $\text{CO}_2$  verbrannt worden, während das zum Methoxyl paraständige Bromatom unter Ersatz durch ein Sauerstoffatom eliminiert worden ist, wodurch die Chinonbildung ermöglicht wurde. Das 2-Brom-1,4-naphthochinon ist zuerst von

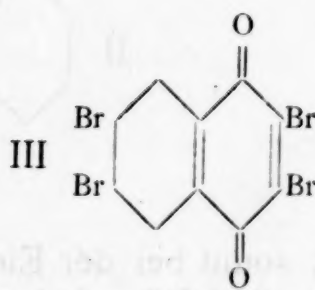
<sup>1</sup> Berl. Ber., 6, 1119 (1873).

Zinke und Schmidt<sup>1</sup> beschrieben worden, welche letzteres durch Kochen von Naphthochinondibromid mit Eisessig und Natriumacetat dargestellt hatten. Beim Studium der einschlägigen Literatur haben wir ferner gefunden, daß Angaben über die Einwirkung von Salpetersäure auf das 2, 4-Dibrom-1-oxynaphthalin bereits vorliegen. Liebermann und Schloßberg<sup>2</sup> sind so ebenfalls zum 2-Brom-1, 4-naphthochinon gelangt, welches jedoch mit Dinaphthochinon verunreinigt war, während bei unserem Verfahren, der Oxydation des 2, 4-Dibrom-1-methoxynaphthalins mit Salpetersäure keinerlei Nebenprodukte beobachtet werden konnten, weshalb letzterer Weg eine sichere und ergiebige Methode zur Gewinnung des 2-Brom-1, 4-naphthochinons (I) bietet.

Bei der Bromierung des 2-Brom-1, 4-naphthochinons durch Übergießen mit überschüssigem Brom tritt nur ein Bromatom ein. Das dabei entstehende Reaktionsprodukt ist, wie aus seinen Eigenschaften hervorgeht, das 2, 3-Dibrom-1, 4-naphthochinon (II), welches zuerst von Miller<sup>3</sup> durch Bromierung von  $\alpha$ -Naphthochinon in Gegenwart von Jod dargestellt wurde.

Von höher substituierten Bromnaphthochinonen haben wir eine nähere Untersuchung des Tetrabrom- $\alpha$ -Naphthochinons für wünschenswert erachtet. Das Tetrabrom- $\alpha$ -Naphthochinon ist von Blümlein<sup>4</sup> aufgefunden worden, der auf folgendem Wege dazu gelangt ist:  $\alpha$ -Naphthol wurde durch Bromierung in Gegenwart von Aluminium in Pentabrom- $\alpha$ -Naphthol umgewandelt.

Die Oxydation des letzteren mit Salpetersäure führte unter Eliminierung des zum Hydroxyl paraständigen Bromatoms und Ersatz desselben durch Sauerstoff zum Tetrabrom- $\alpha$ -Naphthochinon. Blümlein konnte durch Oxydation des Chinons eine Dibromphthalsäure erhalten. Daraus geht hervor, daß zwei Bromatome im chinoiden Benzolkern sich befinden müssen. Die Stellung der Bromatome in der Dibromphthalsäure ist erst später durch Brück<sup>5</sup> einwandfrei festgestellt worden. Letzterer konnte nachweisen, daß die von Blümlein dargestellte Dibromphthalsäure identisch ist mit der von Juvalta<sup>6</sup>



<sup>1</sup> Berl. Ber., 27, 2758 (1894).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 32, 546, 2095 (1899).

<sup>3</sup> ж 16, 419.

<sup>4</sup> Berl. Ber., 17, 2486 (1884).

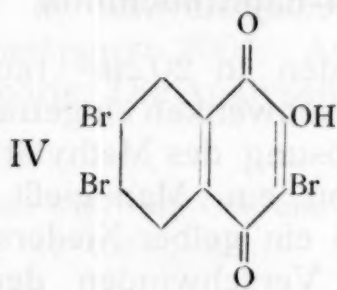
<sup>5</sup> Berl. Ber., 34, 274 (1901).

<sup>6</sup> D. R. P. 50177, Kl. 22 (1889).



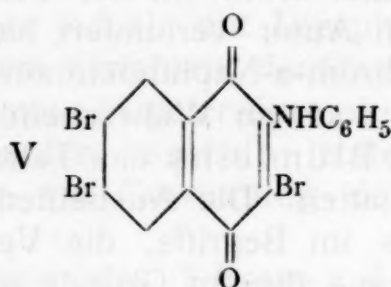
beschriebenen, welche die 4,5-Dibromphthalsäure ist. Es kommt somit dem Tetrabrom- $\alpha$ -Naphthochinon die Struktur (III) zu.

In der Arbeit Blümlein's findet sich nur das 2,3,6,7-Tetrabrom-1,4-naphthochinon beschrieben. Hingegen ist es als Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Verbindungen bisher nicht benützt worden. Man kann daher wohl zu der Vermutung gelangen, daß der Materialmangel den Autor verhindert hat, irgend welche Umsetzungen des Tetrabrom- $\alpha$ -Naphthochinons auszuführen. Diese Annahme hat für uns noch an Wahrscheinlichkeit gewonnen, als wir nach der Vorschrift Blümleins das Tetrabrom- $\alpha$ -Naphthochinon darzustellen versucht hatten. Die Ausbeuten waren dabei spärlich und wir waren bereits im Begriffe, die Versuche mit dem Tetrabrom- $\alpha$ -Naphthochinon aus diesem Grunde aufzugeben, als wir auf den Gedanken kamen, das Aluminium durch Eisenpulver bei der Bromierung zu ersetzen. Es hat sich so ergeben, daß mit kleinen Mengen Eisenpulver verriebeenes  $\alpha$ -Naphthol beim Übergießen mit überschüssigem Brom eine braune, feste Masse gibt, die ohne weitere Reinigung bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure das Tetrabrom- $\alpha$ -Naphthochinon in befriedigender Ausbeute liefert. Nach den Angaben Blümlein's ist es notwendig, das in Gegenwart von Aluminium gewonnene Bromierungsprodukt durch Extrahieren mit Cumol und Entfernung des Cumols mit Äther zu reinigen. Erst dann kann das Pentabrom- $\alpha$ -Naphthol zum Chinon oxydiert werden. Die Eisenmethode hat es uns ermöglicht, ausreichende Mengen dieses interessanten Chinons (III) zu bereiten und es näher zu untersuchen. Das so hergestellte Präparat war, wie die vollständigen Analysen zeigten, ganz reines Tetrabrom- $\alpha$ -Naphthochinon. Der Schmelzpunkt lag bei  $290^\circ$ , somit um  $25^\circ$  höher als der von Blümlein mit  $265^\circ$  angegebene. Wir haben gefunden, daß das Tetrabrom- $\alpha$ -Naphthochinon von Lauge schon in der Kälte angegriffen wird. Die Masse erstarrt zu einem prächtig roten Kalisalz. Die Zerlegung des letzteren mit Säure gibt ein neues gelbes Chinon, dessen Analysen lehren, daß nur ein Bromatom ausgetreten und durch Hydroxyl ersetzt worden ist. Da aus allen bei der Einwirkung von Alkalien auf Halogenchinone gemachten Beobachtungen hervorgeht, daß die Austauschbarkeit der Halogenatome durch die benachbarte Carbonylgruppe ermöglicht wird, sind wir genötigt, das neue Chinon als 3,6,7-Tribrom-2-oxy-1,4-naphthochinon (IV)



aufzufassen. Das Tribromoxychinon (IV) ist eine starke Säure, welche mit Anilin ein gut krystallisiertes, ziemlich beständiges, rotes Anilinsalz,

$C_{10}H_3O_3Br_3 \cdot NH_2C_6H_5$ , liefert. Das Tetrabrom- $\alpha$ -Naphthochinon reagiert auch mit Anilin unter Austritt von einem Bromatom in Form von Bromwasserstoff. Der Körper hat auf Grund der Analysen die Zusammensetzung  $C_{16}H_8O_2NBr_3$  und ist somit das 3,6,7-Tribrom-2-anilido-1,4-naphthochinon (V).



### Methyläther des 2,4-Dibrom- $\alpha$ -Naphthols.

(2,4-Dibrom-1-methoxynaphthalin.)

5 g  $\alpha$ -Naphtholmethyläther werden in 10 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst und in einem Weithalskolben mit 6.2 g Brom, welches in 10 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst ist, tropfenweise versetzt. Man läßt eine Stunde stehen und destilliert dann den Tetrachlorkohlenstoff ab. Das zurückbleibende, anfangs ölige Reaktionsprodukt erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Nach dem Umlösen aus Alkohol erhält man den Methyläther in weißen Krystallen, welche sich unter dem Mikroskop als büschelig angeordnete Nadeln erweisen. Der Schmelzpunkt liegt bei 54 bis 55°. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 80% der Theorie. Die Brombestimmungen nach Baubigny-Chavanne lieferten:

I. 0.2655 g Substanz gaben 0.3121 g AgBr.

II. 0.2942 g „ „ 0.3471 g AgBr.

Ber. für  $C_{11}H_8OBr_2$ : Br 50.60%;

gef.: I. Br 50.03%; II. 50.21%.

### Oxydation des 2,4-Dibrom-1-methoxynaphthalins zum 2-Brom-1,4-naphthochinon.

6 g Methyläther werden in 20 cm<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1.52) unter Umschwenken eingetragen und das Reaktionsgemisch hierauf bis zur Lösung des Methyläthers schwach erwärmt. Es tritt stürmische Reaktion ein. Man gießt dann unter Umrühren in 500 cm<sup>3</sup> Wasser, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt, welcher abgesaugt und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser gewaschen wird. Nach dem Trocknen wird das Chinon aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält es so in gelben Nadeln vom



Schmelzpunkt  $132^{\circ}$  (korr.). Zinke und Schmidt<sup>1</sup> geben dafür den Schmelzpunkt  $130^{\circ}$  an. Ausbeute an reiner Substanz etwa 60% der Theorie.

### Bromierung des 2-Brom-1, 4-naphthochinons (I).

In einer Porzellanschale wird gepulvertes 2-Brom-1, 4-Naphthochinon mit überschüssigem Brom übergossen. Es tritt unter Aufkochen Reaktion ein. Man verdampft das Brom auf dem Wasserbade und krystallisiert den Rückstand aus Eisessig um. Man erhält so das 2,3-Dibrom-1, 4-Naphthochinon in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $218^{\circ}$ . Miller<sup>2</sup> gibt hierfür den gleichen Schmelzpunkt an. Ausbeute an reiner Substanz 70 bis 75% der Theorie.

### Darstellung des 2, 3, 6, 7-Tetrabrom-1, 4-naphthochinons (III).

10 g  $\alpha$ -Naphthol werden mit 0.7 g Eisenpulver innig verrieben und hierauf in einem durch Wasser gekühlten, starkwandigen, zylindrischen Gefäß mit 75 g Brom versetzt. (55.5 g Brom theoretisch erforderlich.) Das Brom wird aus einem Tropftrichter langsam unter Umrühren zufließen gelassen. Die Reaktion tritt sofort unter Bromwasserstoffentwicklung ein. Sobald alles Brom zugesetzt ist, wird das Rohprodukt mit einem Spatel aus dem Gefäß herausgenommen und unter dem Abzug fein pulverisiert. Dann wird die Substanz zur Entfernung des Bromwasserstoffes und des überschüssigen Broms eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist ein zimtbraunes Pulver. Das rohe 2, 3, 4, 6, 7-Pentabrom-1-oxynaphthalin wird hierauf in 120 cm<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1.52) in kleinen Anteilen eingetragen und bis zur Entwicklung rotbrauner Dämpfe über kleiner Flamme erhitzt. Dann wird unter Umrühren langsam in zwei Liter Wasser gegossen. Der gelbe, flockige Niederschlag wird zehn Minuten absitzen gelassen, dekantiert und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert. Hierauf wird der Niederschlag auf dem Filter mit Alkohol, Äther und zuletzt mit Petroläther gewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus Xylol unter Zusatz von Tierkohle wird die Substanz in gelben Blättern erhalten. Das zur Analyse verwendete Chinon wurde in siedendem Benzol unter Zusatz von etwas Tierkohle nochmals gelöst und nach dem Filtrieren mit Petroläther gefällt. Es krystallisiert in schwefelgelben, glänzenden, schuppigen Krystallen vom Schmelzpunkt  $290^{\circ}$ . Ausbeute an analysenreiner Substanz 40% der Theorie. Die Analysen der bei  $120^{\circ}$  getrockneten Substanz lieferten:

I. 4.154 mg Substanz gaben 3.875 mg CO<sub>2</sub> und 0.240 mg H<sub>2</sub>O.

II. 3.576 mg " " 2.408 mg Br.

<sup>1</sup> A. a. O.

<sup>2</sup> A. a. O.



Ber. für  $C_{10}H_2O_2Br_4$ : C 25·34%, H 0·43%, Br 67·48%;  
 gef.: I. C 25·44%, H 0·65%; II. Br 67·34%.

### 3, 6, 7-Tribrom-2-oxy-1, 4-naphthochinon (IV).

5 g Tetrabromnaphthochinon werden in einem Weithalskölbchen mit 15  $cm^3$  Alkohol befeuchtet und 20  $cm^3$  20 prozentige Kalilauge zugesetzt. Es bildet sich sofort ein feurigroter Krystallbrei, welcher das schwer lösliche Kalisalz des 3, 6, 7-Tribrom-2-oxy-1, 4-naphthochinons darstellt. Um die Reaktion zu beenden, wird der Kolben eine Viertelstunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten zersetzt man das gebildete Kalisalz mit 20 prozentiger Schwefelsäure, filtriert den gelben Niederschlag ab und wäscht ihn viermal mit Wasser nach. Das über Schwefelsäure getrocknete Rohprodukt wird nach zweimaligem Umlösen aus wenig Essigsäureäthylester analysenrein erhalten. Das Chinon krystallisiert daraus in kurzen, dunkelgelben Prismen vom Schmelzpunkt 253 bis 254°. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 40% der Theorie. Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz lieferten:

- I. 4·342 mg Substanz gaben 4·630 mg  $CO_2$  und 0·370 mg  $H_2O$ .  
 II. 0·1758 g        »        »        0·2396 g AgBr (Baubigny-Chavanne).  
 III. 0·1772 g       »        »        0·2421 g AgBr        »        »

Ber. für  $C_{10}H_3O_3Br_3$ : B 29·22%, H 0·74%, Br 58·36%;  
 gef.: I. C 29·08%, H 0·95%; II. Br 58·00%; III. Br 58·14%.

### Anilinsalz des 3, 6, 7-Tribrom-2-oxy-1, 4-naphthochinons.

2 g trockenes, reines Tribromoxynaphthochinon werden in einem Kölbchen mit 1·4 g frisch destilliertem Anilin verrieben und eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird die feste Krystallmasse mit wenig Alkohol versetzt, abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. Nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol erhält man das Anilinsalz in dunkelroten, derben Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 188 bis 189°. Ausbeute an reiner Substanz 60% der Theorie. Die Analysen der bei 120° getrockneten Substanz lieferten:

- I. 4·156 mg Substanz gaben 5·840 mg  $CO_2$  und 0·810 mg  $H_2O$ .  
 II. 3·640 mg        »        »        0·10  $cm^3$  trockenen N;  $t = 17^\circ$ ; 717 mm Hg.

Ber. für  $C_{16}H_{10}O_3NBr_3$ : C 38·12%, H 2·00%, N 2·78%;  
 gef.: I. C 38·32%, H 2·18%; II. N 3·05%.

### 3, 6, 7-Tribrom-2-anilido-1, 4-naphthochinon (V).

2·5 g Tetrabromnaphthochinon werden in einem Kölbchen mit 1·5 g frisch destilliertem Anilin übergossen, verrührt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten fügt man etwas Alkohol zu, saugt ab und wäscht den roten Krystallbrei mit

Alkohol nach. Man erhält nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig dunkelrote, unter dem Mikroskop als deutliche Prismen erscheinende Krystalle. Die Analysen der bei 120° getrockneten Substanz lieferten:

- I. 3·646 mg Substanz gaben 5·33 mg CO<sub>2</sub> und 0·67 mg H<sub>2</sub>O.  
II. 3·768 mg » » 0·096 cm<sup>3</sup> trockenen N;  $t = 16^\circ$ ; 717 mm Hg.  
III. 0·1887 g » » 0·2199 g AgBr (Baubigny-Chavanne).  
IV. 0·1777 g » » 0·2069 g AgBr » »

Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>N: C 39·52%, H 1·66%, N 2·88%, Br 49·34%;  
gef.: I. C 39·87%, H 2·05%; II. N 2·84%; III. Br 49·59%; IV. Br 49·55%.

Der Schmelzpunkt liegt bei 245°. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 65% der Theorie.

Die Entwicklung der Pflanzenwelt ist nach dem Grad der Komplexität in drei Stufen unterteilt: 1. Die einfachsten Pflanzen, 2. Die Pflanzen mit Fortschritten in der Entwicklung, 3. Die Pflanzen mit Fortschritten in der Entwicklung.

Die einfachsten Pflanzen sind die Algen, die in der Regel in Wasser leben. Sie sind in der Lage, aus anorganischen Substanzen organische Substanzen zu synthetisieren. Die Pflanzen mit Fortschritten in der Entwicklung sind die Moos- und Farne. Sie haben Fortschritte in der Entwicklung gemacht, indem sie sich an Land angepasst haben. Die Pflanzen mit Fortschritten in der Entwicklung sind die Samenpflanzen. Sie haben Fortschritte in der Entwicklung gemacht, indem sie sich an Land angepasst haben.

Die Entwicklung der Pflanzenwelt ist ein kontinuierlicher Prozess, der von einfachen Algen bis hin zu komplexen Samenpflanzen reicht. Die Pflanzen haben sich an verschiedene Lebensräume angepasst und haben Fortschritte in der Entwicklung gemacht.

Die Entwicklung der Pflanzenwelt ist ein kontinuierlicher Prozess, der von einfachen Algen bis hin zu komplexen Samenpflanzen reicht. Die Pflanzen haben sich an verschiedene Lebensräume angepasst und haben Fortschritte in der Entwicklung gemacht.

Die Entwicklung der Pflanzenwelt ist ein kontinuierlicher Prozess, der von einfachen Algen bis hin zu komplexen Samenpflanzen reicht. Die Pflanzen haben sich an verschiedene Lebensräume angepasst und haben Fortschritte in der Entwicklung gemacht.

Die Entwicklung der Pflanzenwelt ist ein kontinuierlicher Prozess, der von einfachen Algen bis hin zu komplexen Samenpflanzen reicht. Die Pflanzen haben sich an verschiedene Lebensräume angepasst und haben Fortschritte in der Entwicklung gemacht.

Ged

Be

Aus

wer  
Ver  
sch  
Her  
such  
Kry  
weg

auss  
mus  
auf

Wor  
für d  
ruhe  
steh  
stim  
gege  
häuf  
tritt,  
Mole  
Eiger  
häuf  
Misc  
Mer

Wan

scher



# Beiträge zur Kenntnis der Isomorphieverhältnisse der Cupro- und Silberhalogenide

Von

Erich Reichel

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der Technischen Hochschule  
in Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1925)

## Allgemeiner Teil.

Über die Isomorphieverhältnisse der Halogenide des einwertigen Kupfers und des Silbers ist bisher nur wenig bekannt. Versuche, das über die Literatur verstreute Material zu sammeln, scheinen zu fehlen. Die vorliegende Arbeit, die einer Anregung von Herrn Prof. F. Emich ihr Entstehen verdankt, setzt sich die Untersuchung der aus halogenwasserstoffsauerer Lösungen zu erzielenden Krystallisationen zur Aufgabe. Die Fluorverbindungen blieben hierbei wegen der Unbeständigkeit des Kupferfluorürs unberücksichtigt.<sup>1</sup>

Da es bis heute der Forschung nicht gelungen ist, eine alle Unsicherheiten ausschließende und dabei allgemein gültige Festlegung des Begriffes »Isomorphismus« zu geben,<sup>2</sup> scheint es mir zunächst wünschenswert, wenn auch nur kurz, auf diesen Gegenstand einzugehen.

Ursprünglich deckte sich der Begriff wohl mit dem, was das griechische Wort andeuten sollte. Die krystallographische Literatur weist ein reiches Material für dieses auf gleicher oder doch sehr ähnlicher Krystallgestalt der Körper beruhende Einteilungsprinzip auf. Konnte schon nicht ohne Willkür der für einen bestehenden Isomorphismus kennzeichnende Grad der krystallogestaltlichen Übereinstimmung streng abgegrenzt werden, so machten sich auch noch andere Momente gegen diese Fassung geltend. Der Umstand, daß ähnliche Krystallgestalt besonders häufig bei chemisch ähnlichen Stoffen, d. h. solchen gleicher Valenzbetätigung, auftritt, ferner, daß solcherart übereinstimmende Körper auch häufig ein ähnliches Molekularvolumen aufweisen, schien auf die Notwendigkeit hinzuweisen, auch diese Eigenschaften mit in die Begriffsbestimmung einzubeziehen. Weiters zeigten auch häufig derart übereinstimmende Stoffpaare mehr oder weniger gut ausgeprägte Mischbarkeit. Diese wurde denn auch bald als ein besonders kennzeichnendes Merkmal eines bestehenden Isomorphismus betrachtet.

Schon dieser kurze Rückblick weist auf die geschichtliche Entwicklung und Wandlung des Begriffes hin. In neuester Zeit hat H. Grimm<sup>3</sup> die folgenden drei

<sup>1</sup> Gmelin-Kraut-Friedheim, 5, Abt. I, 884 (1909).

<sup>2</sup> Nernst, Theoretische Chemie, 176 (1913).

Küster-Thiel, Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie, 81 (1913).

<sup>3</sup> Grimm, Zeitschr. f. Elektrochemie, 30, 467.

Bedingungen für die isomorphe Mischbarkeit zweier polar gebauter Substanzen aufgestellt:

1. Der chemische Bautypus muß derselbe sein, d. h. die stöchiometrische Formel der sich mischenden Stoffe muß auf eine gleiche allgemeine Formel gebracht werden können, z. B.  $MX$  für  $NaCl$ ,  $MgO$  oder  $MM'X_4$  für  $BaSO_4$ ,  $KMnO_4$ .

2. Der Gittertypus der Krystalle muß der gleiche sein.

3. Die Ionenabstände im Gitter müssen ähnlich sein, ihre Differenz kann erfahrungsgemäß bei Zimmertemperatur bis etwa 5% betragen.

Scheinen diese Forderungen auch geeignet, der künftigen Forschung Wege zu systematischen Untersuchungen zu weisen, so muß doch hinzugefügt werden, daß eine Überprüfung der so formulierten Gesetzmäßigkeiten in Anbetracht des nicht allzu reichen Erfahrungsmaterials noch nicht in vollem Umfang möglich war. Tammann<sup>1</sup> weist darauf hin, daß neben der Bedingung der Gitterähnlichkeit die Wirksamkeit eines individuellen Faktors nicht zu verkennen ist. Das Vorhandensein hinreichender Anziehungskräfte zwischen den einzelnen Atom- oder Molekülarten ist nach Tammann für eine lückenlose Mischbarkeit von mindestens derselben Bedeutung wie die Übereinstimmung in den Gitterverhältnissen. Nach Rinne<sup>2</sup> kommt neben den Gitterverhältnissen noch anderen Faktoren eine Bedeutung zu, die im Grundmoment auf der Atomstruktur beruhen. So spiele bei Mischungsförderungen durch einen Temperaturwechsel die Annäherung in der Atomstruktur, die in bestimmten Temperaturgebieten geeignet ist, das Band des Isomorphismus zu knüpfen, neben der Änderung in der Dimensionierung der Raumgitter sogar die größere Rolle.<sup>3</sup>

Man kann sich einen Fall einer idealen Isomorphie denken, bei dem sich zwei Körper Molekül für Molekül sowohl in der gemeinschaftlichen Lösung oder Schmelze als auch im krystallisierten Zustand ersetzen können und ein kontinuierlicher Übergang von einem reinen Stoff zum andern statthaben würde. Diesen Idealfall würde ein Isotopengemisch darstellen. In allen anderen Fällen werden sich bald größere, bald kleinere Abweichungen in der Löslichkeit, den Gitterverhältnissen, der Atomstruktur sowie Komplizierungen durch einen etwa vorhandenen Polymorphismus ergeben, die sich ihrerseits wieder in Abweichungen in der Krystallgestalt, der Spaltbarkeit, im Molekularvolumen, der Mischbarkeit und Abweichungen von der Regel der Additivität, beziehungsweise kontinuierlichen Änderung der physikalischen Eigenschaften äußern müssen. Kopp's Ausspruch: »Der Isomorphismus ist nichts Absolutes; man kann geradezu sagen, zwei Körper sind untereinander isomorpher als zwei andere« hat auch noch heute Gültigkeit, wenn ihn auch Kopp in dieser Form besonders auf die Bedingung eines ähnlichen Molekularvolumens isomorpher Körper bezog.

Was wir gemeinhin als Isomorphismus bezeichnen, ist eine polyfaktoriell bedingte Erscheinung, die nicht ohneweiters aus ihren einzelnen Äußerungen und den sie zweifelsohne bedingenden Umständen heraus erklärt und definiert, sondern die nur aus dem Zusammenspiel der sie im Einzelfall bedingenden Faktoren verstanden werden kann. Gewicht und Einfluß dieser Einzelfaktoren wechseln aber mit einem bestimmten Fall, und so erklären sich die tatsächlich vorkommenden Abstufungen in der Ausprägung des Isomorphismus.

Für die praktische Forschung aber mag noch immer der Rat Nernst's<sup>4</sup> gelten, »daß nur die Untersuchung des Grades der Isomorphie, nicht die Erörterung der vagen und müßigen Frage, ob im gegebenen Fall Isomorphismus vorliege oder nicht, der Gegenstand zielbewußter Forschung sein kann.«

<sup>1</sup> Tammann, Lehrbuch der Metallographie (Leipzig 1921), 19.

<sup>2</sup> Rinne, Zum Feinbau isomorpher Stoffe. Zentralblatt f. Min., 168, 1919.

<sup>3</sup> Rinne, Zur metallographischen Leptonenlehre. Zeitschr. f. Metallkunde, 11, Heft 3, 91 (1919).

<sup>4</sup> Nernst, l. c.



## Geschichtliches.

Chloride und Bromide. Nach P. Groth<sup>1</sup> sind die Cupro- und Silberhalogenide »wohl nicht isomorph«. Gegen einen Isomorphismus wird geltend gemacht, daß die Cuproverbindungen der hemiedrischen Klasse, dagegen die Silberverbindungen der holoedrischen Klasse des regulären Systems angehören. Aus dieser Verschiedenheit der Krystallgestalt folgert Groth das Nichtbestehen eines Isomorphismus. C. Sandonnini<sup>2</sup> sowie G. Poma und G. Gabbi<sup>3</sup> haben das System Chlorsilber-Kupferchlorür thermisch untersucht. Sie fanden übereinstimmend vollkommene Mischbarkeit im flüssigen Zustand und begrenzte Mischbarkeit der beiden Stoffe bei der Verfestigung. Das Diagramm weist keine Anhaltspunkte für die Bildung von Verbindungen nach stöchiometrischen Verhältnissen auf. Eine ähnliche Untersuchung der Bromide ist mir nicht bekannt geworden. Ebenso wenig wurde bisher versucht, die aus gemischter halogenwasserstoffsaurer Lösung zu erzielenden Krystalle zu untersuchen.

Jodide. Groth<sup>4</sup> hebt besonders hervor, daß das Jodsilber unterhalb 146° nur in der hexagonalen Modifikation beständig sei, während das Kupferjodür gerade umgekehrt bei höherer Temperatur aus der regulären Form in eine doppelbrechende übergehe. Dies spreche gegen einen »eigentlichen Isomorphismus«. Ebenso wird die Tatsache gedeutet, daß Chlorsilber und Bromsilber imstande sind, miteinander eine lückenlose Mischungsreihe zu bilden, das Jodsilber aber im Gegensatz dazu mit diesen beiden nur begrenzt mischbar sei. Nach Groth scheidet sich aus der gemeinsamen Schmelze von Kupferjodür und Silberjodid im Verhältnis 1:4 eine kubische Verbindung von der Formel  $4\text{AgJ} \cdot \text{CuJ}$  aus, die aber einen Überschuß an Kupferjodür in fester Lösung aufzunehmen imstande sein soll. Dieselbe Auffassung vertritt auch Goßner<sup>5</sup>. L. J. Spencer tritt für eine Isomorphie des kubisch-tetraedrischen Jodsilbers mit dem natürlich vorkommenden Marshit (Kupferjodür) ein. Durch Zumischung von Kupferjodür soll die kubische Modifikation des Silberjodids auch bei tieferen Temperaturen beständig werden.<sup>6</sup> Spencer hält mit Groth und Goßner die Existenz einer Verbindung  $4\text{AgJ} \cdot \text{CuJ}$  für wahrscheinlich, die er weiters durch eine Analyse Priors<sup>7</sup> von natürlichem Miersit vom Broken Hill, die mit der theoretischen Zusammensetzung gut übereinstimmt, weiters gestützt findet. Diese Verbindung soll sich, wie aus Schmelzversuchen an verschiedenen Gemischen von Kupferjodür und Silberjodid gefolgert wird, mit mehr Kupferjodür als dem Molekularverhältnis 1:4 entspricht, isomorph mischen, während sich ein Überschuß an Silberjodid in doppelbrechenden Anteilen gesondert ausscheidet. Den natürlich vorkommenden Cuprojodargyrit, dessen Analyse durch Schulze<sup>8</sup> eine mit der Formel  $\text{AgJ} \cdot \text{CuJ}$  näherungsweise übereinstimmende Zusammensetzung ergab, faßt Spencer als ein »intermediäres Glied« zwischen Marshit und Miersit auf, weil seine Eigenschaften besser mit denen des Miersits und Marshits als mit jenen des Jodargyrits (hexagonales Jodsilber) übereinstimmen.<sup>9</sup> M. Bellatti und R. Romanese<sup>10</sup> schließen aus ihren Bestimmungen der spezifischen Wärmen und der Umwandlungswärmen auf die Bildung von Molekularverbindungen zwischen Silberjodid und Kupferjodür. Quercigh<sup>11</sup> hat in

<sup>1</sup> Groth, Chem. Krystallographie (1906), I. Teil, 174.

<sup>2</sup> Sandonnini, Atti dei Linc. (1911), Serie 5, 20, 460.

<sup>3</sup> Poma und Gabbi, Atti dei Linc. (1911), Serie 5, 20, 467.

<sup>4</sup> Groth, l. c. 147.

<sup>5</sup> Goßner, Zeitschr. f. Krystallographie und Mineralogie, 38, 129 (1904).

<sup>6</sup> Spencer, Zeitschr. f. Krystallographie und Mineralogie (1902), 35, 464.

<sup>7</sup> Prior, Zeitschr. f. Krystallographie und Mineralogie (1904), 39, 100.

<sup>8</sup> Schulze, Chemiker-Ztg. (1892) 16, 1952.

<sup>9</sup> Spencer, Zeitschr. f. Krystallographie und Mineralogie (1902), 35, 459.

<sup>10</sup> Bellatti und Romanese, Atti Ist. Venet. Serie 6, 8, 1065 ff. (1882 bis 1883).

<sup>11</sup> Quercigh, Atti dei Linc. Serie 5, 23, 446 ff., 711 ff., 825 ff. (1914).



seiner umfangreichen Arbeit: »Sulla vera natura della miersite e della cuproiodargirite« das System Kupferjodür-Silberjodid thermisch und optisch untersucht und auch die aus Jodwasserstoffsäure zu erzielende Krystallisation in die Untersuchung mit einbezogen. Nach Quercigh macht sich die Existenz einer Verbindung  $4\text{AgJ} \cdot \text{CuJ}$  sowie auch anderer Verbindungen thermisch in keiner Weise bemerkbar. Beide Verbindungen bilden bei höherer Temperatur feste Lösungen in allen Verhältnissen. Gemische mit einem Gehalt von 75 Molekülprozent Jodsilber aufwärts lassen nach der Abkühlung eine Entmischung erkennen, was auch bereits von Spencer beobachtet wurde. Miersit und Cuprojodargyrit sind nach Quercigh Mischkrystalle der beiden kubischen Modifikationen von Silberjodid und Kupferjodür.

## Experimenteller Teil.

### I. Chloride und Bromide.

Bei der Darstellung der Krystalle wurde einmal das Kupferhalogenid aus silberhalogenhaltiger Lösung, das andere Mal umgekehrt das Silberhalogenid aus kupferhalogenidhaltiger Lösung umkrystallisiert.

Herstellung der Lösungen. Zur Verwendung kam reines Kupferchlorür von Schuchardt. Kupferbromür stellte ich in bekannter Weise aus Lösungen von reinem krystallisiertem Kupfersulfat, Kaliumbromid und schwefliger Säure dar. Der Niederschlag wurde mit schwefeldioxydhältigem Wasser und schließlich mit Alkohol gewaschen und bei  $100^\circ$  getrocknet. Chlorsilber und Bromsilber wurden nach dem Waschen mit salpetersäurehaltigem Wasser bei  $130^\circ$  getrocknet und bis zur Verwendung im Dunkeln verwahrt. Als Lösungsmittel dienten Chlorwasserstoffsäure, Dichte 1.19, und Bromwasserstoffsäure, Dichte 1.35. Die Säuren wurden in der Wärme mit den entsprechenden Halogenverbindungen gesättigt und nach Abkühlung und längerem Stehenlassen im Dunkeln verwendet. Da die Cuproverbindungen auch immer etwas Cuprisalz enthalten, dessen Anwesenheit stören könnte, und da diese Verbindungen außerdem in den starken Halogenwasserstoffsäuren mit intensiver, die Beobachtung erschwerender Farbe löslich sind, so wurde den sauren Lösungen zur Reduktion ein Röllchen aus Kupferdrahtnetz zugefügt. Die so dargestellten Lösungen beider Körpergruppen waren aber nicht für die angegebenen Säurekonzentrationen kaltgesättigt, da die Lösungen durch Erwärmen und Schütteln an gasförmigem Halogenwasserstoff verloren.

#### a) Darstellung von Halogensilber aus cuprosalzhaltiger Lösung.

Erster Versuch. Im Einschmelzrohr wurden 150 mg Chlorsilber, 5  $\text{cm}^3$  Salzsäure, Dichte 1.19, und 10  $\text{cm}^3$  Kupferchlorürlösung langsam bis auf  $170^\circ$  erhitzt und gut durchgemischt. Nach etwa zweistündigem Erhitzen war alles Chlorsilber gelöst, und nun wurde die Röhre langsam abgekühlt. Nach halbtägigem Stehen wurde die Röhre geöffnet, die Mutterlauge von den Krystallen abgegossen und das ausgeschiedene Chlorsilber in der Röhre durch mehrmaliges Durchschütteln mit je 2  $\text{cm}^3$  Salpetersäure, Dichte 1.30, von den noch anhaftenden Mutterlaugenresten

befreit, schließlich mit salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen, bis das Filtrat kupferfrei war, und bei 130° getrocknet.

Zweiter Versuch. 100 mg Chlorsilber wurden in 5 cm<sup>3</sup> Salzsäure, Dichte 1·19, und 5 cm<sup>3</sup> Kupferchlorürlösung gelöst und wie vorher weiter behandelt.

Dritter Versuch. 750 mg Bromsilber wurden in 5 cm<sup>3</sup> Bromwasserstoffsäure, Dichte 1·35, und 10 cm<sup>3</sup> der Kupferbromürlösung im Einschmelzrohr durch Erhitzen auf 120° gelöst. Nach dem Abkühlen wurden die Krystalle von der Mutterlauge getrennt, fünfmal mit je 2 cm<sup>3</sup> der obigen, auf das Zehnfache verdünnten Bromwasserstoffsäure durchgeschüttelt, mit verdünnter Salpetersäure und Wasser gewaschen und bei 130° getrocknet.

Die mikroskopische Beobachtung des Chlorids zeigte kleine, weiße, oktaedrische Krystalle von 100 bis 200  $\mu$  Kantenlänge, die des Bromides kleine, pikrinsäuregelbe Oktaeder von 75 bis 250  $\mu$  Kantenlänge, daneben auch prismatische Gebilde, die sich in einzelnen Fällen als Verwachsungen erkennen ließen.

#### Mikrochemische Prüfung der Silberhalogenide.

Zum Nachweis des Kupfers habe ich die Tripelnitritreaktion benützt,<sup>1</sup> mit der es bekanntlich leicht gelingt, Mengen von 0·1  $\gamma$  bis 0·01  $\gamma$  Kupfer (1  $\gamma$  = 0·001 mg) mit Sicherheit nachzuweisen.<sup>2</sup> Es empfiehlt sich, die kleine, kupferhaltige Flüssigkeitsmenge aus einer haarfein ausgezogenen Kapillare auf den Objektträger zu blasen und das Abdunsten auf einer Lenz'schen Platte vorzunehmen<sup>3</sup>. Um die Brauchbarkeit des Nachweises neben einem großen Silberüberschuß zu erweisen, stellte ich eine innige Verreibung von 0·998 g Bromsilber und 0·00013 g Kupferbromür, entsprechend einem Verhältnis von 7680:1, her. 10 mg des Gemisches wurden in einem Porzellantiegel von zirka 10 mm Höhe über dem Mikrobrenner zu einem einzigen Tröpfchen zusammengeschmolzen, ferner wurde in die noch flüssige Masse ein kleines, mit einem angeschweißten Platindraht versehenes Platinblech getaucht. Derart waren Substanz, Tiegel und Platinblech fest miteinander verbunden. Das Gemisch wurde nun auf die bekannte Weise elektrolytisch reduziert.<sup>4</sup>

Der gründlich und möglichst rasch gewaschene Metallschwamm wurde in einem Tiegelchen unter gelindem Erwärmen in einem großen Tropfen Salpetersäure gelöst. Hierauf wurde die verdünnte Lösung in einem Quarzglas-Spitzröhrchen mit verdünnter Salzsäure, einen Überschuß vermeidend, gefällt und am Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Spitzröhrchen kräftig zentrifugiert, der überstehenden Lösung ein Tröpfchen einer 0·10% Bleinitratlösung zugefügt und auf wenige Kubikmillimeter eingengt. Der Flüssigkeitsrest wurde am Objektträger geprüft. Diese Versuche ergaben, daß es möglich ist, in 10 mg Substanz noch zirka 0·4  $\gamma$  Kupfer sicher nachzuweisen. Demnach konnten also in zirka 10 mg eines Kupfer-Silberhalogenidgemisches Mengen von der Größenordnung 0·01 bis 0·0010% Kupfer noch erfaßt werden. Da bei dieser Untersuchungsmethode die ursprüngliche Substanz umgesetzt und der metallische Anteil in Lösung gebracht wird, kann für diesen Fall der sonst oft sicher berechtigte Einwand, daß es unmöglich sei, Spuren eines Körpers neben einem großen Überschuß eines anderen infolge der Schutzwirkung des letzteren aufzufinden, wohl nicht in Frage kommen.

<sup>1</sup> Vgl. z. B. Emich, Mikrochemisches Praktikum (München 1924), 83.

<sup>2</sup> Vgl. Schoorl, Beiträge zur mikrochem. Analyse (Wiesbaden 1909), 69.

<sup>3</sup> Vgl. Emich, Methoden d. Mikrochemie, aus Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 3, 88.

<sup>4</sup> Vgl. Treadwell, Kurzes Lehrbuch d. analyt. Chemie (1911), 2, 263.



Das auf die beschriebene Weise aus cuprohalogenidhaltiger Lösung umkrystallisierte Chlorsilber und Bromsilber ließ bei wiederholter Prüfung keinen nachweisbaren Kupfergehalt erkennen.

b) Darstellung von Cuprohalogenid aus halogensilberhaltiger Lösung.

Erster Versuch. 4.5 g Kupferchlorür wurden in 5 cm<sup>3</sup> der chlorsilberhaltigen Salzsäure und 5 cm<sup>3</sup> Salzsäure, Dichte 1.19, im Einschmelzrohr durch Erhitzen auf 160° in Lösung gebracht und langsam abgekühlt.

Zweiter Versuch. 4.5 g Kupferchlorür wurden mit 10 cm<sup>3</sup> der chlorsilberhaltigen Salzsäure ebenso behandelt.

Zur Reduktion des Cuprisalzes wurde ein Kupferdrahtröllchen zugefügt. Bei Zimmertemperatur färbte sich das Röllchen infolge Silberabscheidung weiß. Ich konnte mich aber überzeugen, daß bei der Temperatur von 160°, bei der alles Kupfersalz gelöst und die Flüssigkeit vollkommen entfärbt war, das ausgeschiedene Silber wieder in Lösung gegangen war und das Röllchen rein rote Farbe aufwies. Durch Umkehren der Röhre während des Abkühlens konnte ich erreichen, daß die Flüssigkeit, die die Röhre nur zu etwa einem Viertel erfüllte, nicht mehr mit dem Kupferrollchen in Berührung kam und so eine neuerliche Fällung des Silbers vermieden wurde.

Dritter Versuch. 2.8 g Kupferbromür wurden in 2.5 cm<sup>3</sup> Bromwasserstoffsäure, Dichte 1.35 und 2.5 cm<sup>3</sup> der bromsilberhaltigen Bromwasserstoffsäure, durch Erhitzen auf 180° gelöst usw.

Vierter Versuch. 2.8 g Kupferbromür wurden in 5 cm<sup>3</sup> der bromsilberhaltigen Bromwasserstoffsäure durch Erhitzen auf 190° gelöst usw.

Die weitere Behandlung war bei den Chloriden und den Bromiden dieselbe. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden der Röhre nach halbtägigem Stehen entnommen und vorerst auf einem Jenaerglasfiltriertiegel scharf abgesaugt. Hierauf wurde bei abgestellter Pumpe dreimal mit einigen Kubikzentimetern kalter cuprohalogenidhaltiger Halogenwasserstoffsäure gewaschen und jedesmal zwischendurch abgesaugt. Darauf wurde noch zweimal mit reiner, etwa dreifach verdünnter Säure und zuletzt mit Wasser und Alkohol nachgewaschen und bei 100° getrocknet.

Die mikroskopische Beobachtung des Kupferchlorürs zeigte kleine, bis etwa 1 mm große, meist miteinander verwachsene Tetraeder. Die Farbe der frisch hergestellten Präparate war weißlich mit einem Stich ins Grünblaue. Nach längerem Lagern bedeckten sich die Krystalle mit einer dünnen Schichte von hellgrünem Kuprisalz. Das Kupferbromür zeigte sehr schön ausgebildete Tetraeder von bis zu 2 mm Kantenlänge und bläulichweißer Farbe, die nach längerem Lagern einer dunkleren, blaugrauen Färbung Platz machte.

Chemische Prüfung der erhaltenen Cuprohalogenide. Auf einen etwaigen Silbergehalt wurde vorerst qualitativ geprüft. Zirka 20 mg Substanz wurden in einigen Tropfen starken Ammoniaks gelöst. Dabei entstanden unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes die tiefblauen Lösungen der entsprechenden Cupriammoniakverbindungen. Aus diesen Lösungen wurde nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ansäuern mit Salpetersäure das Halogensilber gefällt. Hierbei ergab das



Chlorür eine ganz schwache, aber im Strahlenkegel einer Bogenlampe deutliche, das Bromür eine weit stärkere, auch bei Tageslicht gut sichtbare Trübung. Durch Vergleichen der Trübung mit Lösungen von bekanntem Silbergehalt konnte der Chlorsilbergehalt geschätzt werden. Die Vergleichslösungen wurden auf annähernd gleichen Kupfergehalt gebracht und unter Einhaltung derselben Bedingungen hergestellt, da, wie bekannt, der Trübungseffekt von der Teilchengröße mitbestimmt wird und diese von den experimentellen Bedingungen abhängig ist. Lösungen mit einem Gehalt von 5, 10, 15 und 20  $\gamma$  Silber auf 5  $\text{cm}^3$  Volumen waren gut zu unterscheiden. Auf solche Weise wurde festgestellt, daß mehrere Proben, von den Versuchen 1 und 2 stammend, einen zwischen 10 und 25  $\gamma$  schwankenden Silbergehalt aufwiesen. Eine Durchschnittsprobe des ersten Präparates ergab einen Chlorsilbergehalt von 13  $\gamma$ , die des zweiten einen solchen von 27  $\gamma$ .

Auf die angewandten Einwagen umgerechnet ergibt dies einen Gehalt von zirka 0.07% und 0.13% Chlorsilber.

In den Proben von Kupferbromür wurde das Bromsilber in je zirka 60  $\text{mg}$  Substanz gravimetrisch bestimmt. Die Substanz wurde in einen Mikrobecher aus Jenaerglas eingewogen, in Ammoniak gelöst und nach dem Verdünnen mit Wasser mit halogenfreier Salpetersäure gefällt, am Wasserbade erwärmt, darauf in kaltem Wasser abgekühlt und die Flüssigkeit durch das Filterstäbchen abgezogen. Nach dem Waschen mit salpetersäurehaltigem Wasser wurden Becher und Stäbchen 20 Minuten lang bei 130° getrocknet und nach halbstündigem Auskühlen gewogen.<sup>1</sup>

Nachstehend die Analysenresultate:

#### Erster Versuch.

a) Einwage	64.854 $\text{mg}$	gef. 0.466 $\text{mg}$ Ag Br	0.77% Ag Br
b)     >	61.233 $\text{mg}$	> 0.393 $\text{mg}$ Ag Br	0.64% Ag Br

#### Zweiter Versuch.

a) Einwage	51.730 $\text{mg}$	gef. 0.676 $\text{mg}$ Ag Br	1.31% Ag Br
b)     >	56.490 $\text{mg}$	> 0.684 $\text{mg}$ Ag Br	1.23% Ag Br

Um ein Bild über die gegenseitigen Mengenverhältnisse der beiden Bestandteile in den Krystallen sowie in den angewandten Lösungen zu erhalten, wurde der Silber- und Kupfergehalt der Lösungen (p. 358) bestimmt.

Demnach enthielten:

	10 $\text{cm}^3$ HCl		10 $\text{cm}^3$ HBr
AgCl	20 $\text{mg}$	AgBr	165 $\text{mg}$
CuCl	2570 $\text{mg}$	CuBr	1850 $\text{mg}$

Bei Berücksichtigung des aus dem Drahtröllchen in Lösung gegangenen Kupfers und der in fester Form zugefügten Salze betrug das gegenseitige Gewichtsverhältnis der beiden Bestandteile:

<sup>1</sup> Vgl. Emich, Mikrochemisches Praktikum, 62, Häusler, Zeitschrift für analytische Chemie. 64, 361 (1924).

Bei den Chloriden:

Durchgeführte Operationen	Gew. % AgCl : CuCl	
	in den Lösungen	in den Krystallen
Umkristallisieren von AgCl aus CuCl-haltiger Lösung	0·55% : 99·45%	kein Cu nachweisbar
	0·75% : 99·25%	kein Cu nachweisbar
Umkristallisieren von CuCl aus AgCl-haltiger Lösung	0·20% : 99·80%	zirka 0·07% : 99·93%
	0·40% : 99·60%	zirka 0·13% : 99·87%

Bei den Bromiden:

Durchgeführte Operationen	Gew. % AgBr : CuBr	
	in den Lösungen	in den Krystallen
Umkristallisieren von AgBr aus CuBr-haltiger Lösung	28·85% : 71·15%	kein Cu nachweisbar
Umkristallisieren von CuBr aus AgBr-haltiger Lösung	1·13% : 98·87%	0·68% : 99·32%
	2·23% : 97·77%	1·27% : 98·73%

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß eine ausgeprägte einseitige Löslichkeit der Silberhalogenide in den Cuprohalogeniden unter den angewandten Bedingungen vorhanden ist. Da die Lösungen durch die Ausscheidung der festen Phase eine ständige Änderung ihrer Zusammensetzung erfahren, so war grundsätzlich mit einer schwankenden Zusammensetzung der ausgeschiedenen Krystalle zu rechnen. Beim Kupferchlorür wurde dies auch festgestellt. Beim Kupferbromür waren die Schwankungen einerseits wegen der zur Analyse angewandten größeren Substanzmengen unbedeutender, andererseits kam hier wohl

aus  
gün  
wa  
so  
Aus

Cup  
kon  
ring  
Kup  
verl

gew  
gek  
wei  
im  
kry  
12  
pro  
dem  
Kup  
Der  
per  
Üb  
Mis  
von  
auch  
pera  
wei  
abg  
spre  
aufg

verl  
fein  
Da  
Ste  
kub



auch der Umstand zur Geltung, daß Silber- und Kupfersalz in einem günstigeren Verhältnis zueinander in den Lösungen vorhanden waren und damit zusammenhängend Konzentrationsänderungen sowohl in der flüssigen als auch in der festen Phase in geringerem Ausmaß zu erwarten standen.

Über die maximale Menge von Halogensilber, die von den Cuprohalogeniden in fester Lösung aufgenommen werden kann, konnten diese Versuche nicht entscheiden. Besonders setzt die geringe Löslichkeit des Chlorsilbers in Salzsäure gegenüber jener des Kupferchlorürs einer ausgiebigen Variation der Konzentrationsverhältnisse eine enge Grenze.

### c) Besprechung der Ergebnisse.

Diese Ergebnisse schließen sich den wenigen sonst bekannt gewordenen Tatsachen durchaus an. Das von Sandonnini<sup>1</sup> aufgeklärte Zustanddiagramm des Systems Chlorsilber-Kupferchlorür weist völlige Mischbarkeit im flüssigen und begrenzte Mischbarkeit im festen Zustand auf. Die Grenzzusammensetzung der Mischkrystalle beträgt bei der eutektischen Temperatur von 260° 92 und 12 Molekülprozent Kupferchlorür, was 89·5 und 8·6 Gewichtsprozenten entspricht. Nach Poma und Gabbi<sup>2</sup> enthalten die aus dem Schmelzfluß gewonnenen Mischkrystalle von Chlorsilber und Kupferchlorür maximal 89 und 5 Gewichtsprozent an letzterem. Demnach nimmt das Chlorsilber auch bei höherer Temperatur weniger Kupferchlorür auf als umgekehrt. Diese Übereinstimmung erscheint bemerkenswert. Ob sich die Mischkrystalle weiterhin entmischen, darüber geben die Schaubilder von Sandonnini und Poma und Gabbi keinen Aufschluß. Es bleibt auch durchaus fraglich, ob bei diesen verhältnismäßig tiefen Temperaturen noch die Gleichgewichte realisiert würden. Eine abweichende Zusammensetzung von erschmolzenen und aus Lösungen abgeschiedenen Krystallen wäre daher durchaus nicht widersprechend. Ein ähnliches Bild ist für das experimentell noch nicht aufgeklärte System Bromsilber-Kupferbromür zu erwarten.

Den verschiedenen Krystallgestalten der Silber- und Cuproverbindungen entsprechen auch bei Zimmertemperatur verschiedene feinbauliche Strukturen. Chlor- und Bromsilber besitzen nach Davey und Wilsey ein kubisch-flächenzentriertes Gitter vom Steinsalztypus, die Cuprohalogenide nach Davey ein ebenfalls kubisch-flächenzentriertes Gitter, jedoch vom Zinkblendetypus.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Sandonnini, l. c., 460.

<sup>2</sup> Poma und Gabbi, Atti dei Linc. Serie 5, 20, 467 (1911).

<sup>3</sup> Vgl. Neuburger, Krystallbau und Röntgenstrahlen (Stuttgart 1924), 84, 85.



Diese Unterschiede in den Gitterverhältnissen sind offenbar der Grund für die geringe Mischbarkeit der beiden Körpergruppen. Welcher Gittertypus den Mischkrystallen zukommt, kann natürlich nur durch eine Röntgenanalyse aufgeklärt werden. Wahrscheinlich kommt für dieselben der Gittertypus des überwiegend vorhandenen, als Lösungsmittel dienenden Stoffes in Betracht. Die Frage, ob die unzweifelhaft größere Mischbarkeit von Chlorsilber und Kupferchlorür bei einer Mischkrystallbildung aus den Schmelzen etwa in anderen Gitterverhältnissen bei höherer Temperatur begründet ist, muß ebenfalls so lange zurückgestellt werden, als keine diesbezüglichen Untersuchungen in verschiedenen Temperaturgebieten vorliegen. (Diese Fragen scheinen mir insoweit von Bedeutung, als derartige Fälle von Mischkrystallbildung zweier Stoffe, die nicht in einem gemeinsamen Gittertypus begründet sind, als aus dem Rahmen der echten Isomorphie herausfallend betrachtet werden könnten. Andererseits betont Rinne [Zentralblatt f. Min. usw. Jahrg. 1919, 170], daß ein Stoffpaar, gleichbleibende Temperatur vorausgesetzt, bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen im Einklange der Isomorphie stehen kann, bei anderen Stoffproportionen aber nicht. »Bei überwiegendem A paßt sich die Feinstruktur des in geringer Menge vorhandenen Stoffes B der von A an, so daß isomorphe Mischung gewährleistet wird; entsprechendes gilt, wenn B den Stoff A überwiegt. Beiderseits geht der strukturelle Ausgleich aber nur bis zu einem bestimmten Maße der Konzentration. Die Folge ist eine Mischungslücke, d. h. ein Bereich, in dem keine isomorphe Struktur zustande kommt.« Oftmals dürfte sich eine solche Mischbarkeit als in einem bisher unbekannten Polymorphismus begründet erweisen. Aber es sind, wie mir scheint, auch davon grundsätzlich verschiedene Formen von binären Lösungen möglich, wie die Forschungen von Westgren und im weiteren Verfolg von Wever [Zeitschrift f. Elektrochemie, Bd. 30, Jahrg. 1924, 380] gezeigt haben. Nach dem Erwähnten tritt der Kohlenstoff in Legierung mit Eisen nicht in das von Metallatomen besetzte Gitter ein, sondern das Kohlenstoffatom besetzt die im kubisch flächenzentrierten Gitter freibleibende Würfelmitte, wo sich für das viel kleinere Kohlenstoffatom unter nur geringer Deformation des  $\gamma$ -Eisengitters Raum findet. Das Kohlenstoffatom ist also nicht befähigt, Punkte des  $\gamma$ -Eisengitters stellvertretend zu ersetzen, wie es die übliche Auffassung von der isomorphen Vertretbarkeit fordert.

Die Aufklärung dieser Art von Mischkrystallbildung muß weiteren, besonders röntgenographischen Arbeiten vorbehalten bleiben und damit der Versuch einer Klassifikation derselben.)

## II. Jodide.

Herstellung der Lösungen. Das zu den Versuchen verwandte Kupferjodür wurde in bekannter Weise aus Kupfersulfat, Kaliumjodid und schwefliger

Säure dargestellt. Der Niederschlag wurde mit schwefeldioxydhaltigem Wasser und schließlich mit Alkohol gewaschen und bei  $110^{\circ}$  getrocknet. Das Jodsilber wurde aus Silbernitrat und Jodkalium dargestellt, bei  $130^{\circ}$  getrocknet und im Dunkeln verwahrt.

Bei der Darstellung der Mischkrystalle habe ich wieder durch Variation der Konzentrationsverhältnisse der jodwasserstoffsäuren Lösungen Mischkrystalle wechselnder Zusammensetzung zu erzielen versucht. Im Gegensatz zu den Chloriden und Bromiden ist hier die Silberverbindung etwa zwanzigmal leichter löslich als die Cuproverbindung. Als Lösungsmittel diene eine von Merck frisch bezogene Jodwasserstoffsäure, Dichte 1.96, die nur wenig durch ausgeschiedenes Jod verfärbt war; sie wurde auf die Dichte 1.6 verdünnt. Die geringeren Löslichkeitsunterschiede der beiden Stoffe ermöglichten hier weitgehende Änderungen in der Zusammensetzung der zur Krystallisation zu bringenden Lösungen. Als Ausgangsmaterial dienten jodwasserstoffsäure Lösungen, die durch mehrtägiges Stehenlassen und Schütteln von Säure mit Jodsilber, Kupferjodür und einem Gemisch der beiden Stoffe annähernd kalt gesättigt worden waren. Diese Lösungen seien in der Folge mit Silberlösung, Kupferlösung und Silberkupferlösung bezeichnet. Ihr Gehalt war annähernd der folgende:

10  $\text{cm}^3$  Silberlösung enthielten 3.37 g Jodsilber;

10  $\text{cm}^3$  Kupferlösung enthielten 0.29 g Kupferjodür;

10  $\text{cm}^3$  Silberkupferlösung enthielten 3.02 g Jodsilber und 0.15 g Kupferjodür.

Darstellung der Mischkrystalle. Wie bei den Chloriden und Bromiden wurden auch hier die Substanzen im Einschmelzrohr durch Erhitzen zur vollständigen Lösung gebracht. Hierzu war bei den silberreichen Lösungen eine Temperatur von  $140$  bis  $160^{\circ}$ , bei den kupferjodurreichen eine solche von  $170$  bis  $190^{\circ}$  notwendig. Die Krystallisation setzte beim langsamen Abkühlen bei  $120$  bis  $180^{\circ}$  ein, doch scheinen die Lösungen Neigung zur Übersättigung zu haben. Nach vollständigem Abkühlen und mehrstündigem Stehen wurden die Krystalle auf einen Jenaerglasfiltrertiegel gespült, scharf abgesaugt, mit einigen Tropfen Jodwasserstoffsäure, Dichte 1.6, befeuchtet und abermals abgesaugt. Hierauf wurde noch dreimal mit je zirka 3  $\text{cm}^3$  verdünnter Jodwasserstoffsäure (1 Teil Säure, Dichte 1.6, + 3 Teile Wasser) und schließlich mit Wasser und Alkohol nachgewaschen und bei  $110$  bis  $120^{\circ}$  getrocknet. Zur Kontrolle wurden auch noch reines Jodsilber und Kupferjodür aus Jodwasserstoffsäure umkrystallisiert.

Nachstehend seien die angewandten Substanzmengen für die einzelnen Präparate gesondert angegeben:

Präparat 1. In 2.5  $\text{cm}^3$  Kupferlösung und 2.5  $\text{cm}^3$  Jodwasserstoffsäure, Dichte 1.6, wurden 4 g Jodsilber gelöst.

Präparat 2. In 5  $\text{cm}^3$  Silberlösung und 5  $\text{cm}^3$  Kupferlösung wurden 4 g Jodsilber gelöst.

Präparat 3. In 5  $\text{cm}^3$  Silberkupferlösung wurden 2 g Jodsilber gelöst.

Präparat 4. In 5  $\text{cm}^3$  Kupferlösung wurden 2.5 g Jodsilber gelöst.

Präparat 5. In 7  $\text{cm}^3$  Silberkupferlösung wurden 1 g Jodsilber und 0.47 g Kupferjodür gelöst.

Präparat 6. In 8  $\text{cm}^3$  Silberkupferlösung wurden 2 g Kupferjodür gelöst.

Präparat 7. In 2.5  $\text{cm}^3$  Silberlösung und 2.5  $\text{cm}^3$  Jodwasserstoffsäure, Dichte 1.6, wurden 2 g Kupferjodür gelöst.

Quantitative Analyse der Mischkrystalle. Da bereits günstige Ergebnisse von elektrolytischen Gold- und Silberbestimmungen in zyankalischer



Lösung von K. Fuchs<sup>1</sup> und Neumann-Spallart<sup>2</sup> mitgeteilt wurden, schien es mir vorteilhaft, diese Bestimmungsart in Kombination mit der Filterstäbchenmethode auch für die Bestimmung des Silbers und Kupfers in den erhaltenen Präparaten zu versuchen. Zur Prüfung der Methode wurden kleine Mengen Jodsilbers und Kupferjodürs bei 110 bis 120° getrocknet, in einem Pregl'schen Schweinchen ausgewogen, hierauf in einem 50-cm<sup>3</sup>-Maßkolben unter gelindem Erwärmen in möglichst wenigen Tropfen einer frisch bereiteten 10%igen Zyankaliumlösung gelöst; nach dem Erkalten wurde mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. In derselben Weise wurde eine zweite, von der ersten abweichend zusammengesetzte Lösung hergestellt. Von diesen Lösungen wurden 5 cm<sup>3</sup> abpipettiert und zur Analyse verwendet. Zum Zweck der Bestimmung wurden Silber und Kupfer gemeinsam kathodisch niedergeschlagen und zur Kontrolle der nachfolgenden Einzelbestimmungen gewogen. Darauf wurden die Metalle in einem Mikro-Jenaerbecher mit verdünnter halogenfreier Salpetersäure von der Kathode abgelöst und aus der etwas verdünnten Lösung das Silber mit Salzsäure gefällt. Durch zehn Minuten langes Erwärmen am Wasserbad wurde der Niederschlag zusammengeballt und darauf das Becherchen unter der Wasserleitung gut abgekühlt. Lösung und Niederschlag wurden nun durch das Filterstäbchen getrennt und die erstere in das gereinigte Probierring des Elektrolysenapparates abgezogen. Niederschlag, Filterstäbchen und Becherchen wurden mit salpetersäurehaltigem Wasser nachgewaschen und schließlich 20 Minuten bei 130° getrocknet und nach dem Abkühlen gewogen. Die nun durch die Waschflüssigkeit sehr verdünnte kupferhaltige Lösung wurde vorerst am Wasserbad unter Aufblasen von staubfreier Luft bis zur Trockene verdampft, der Rückstand mit 1 bis 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und einigen Tropfen Wasser befeuchtet und am Sandbad bis zum Erscheinen von Schwefeltrioxyddämpfen erwärmt. Nach dem Abkühlen und Verdünnen auf zirka 5 cm<sup>3</sup> wurde das Kupfer nach den Vorschriften von Pregl aus der schwefelsauren Lösung abgeschieden und gewogen.<sup>3</sup>

Ergänzend sei noch hinzugefügt: Die Abscheidung des Silbers und Kupfers aus der zyankalischen Lösung erfolgt unter Erwärmen der Flüssigkeit bis zum gelinden Sieden. Die Abscheidung dauert bei einem Metallgehalt von zirka 6 mg 20 bis 30 Minuten. Die Spannung betrage zu Anfang des Versuches, bis das Silber der Hauptsache nach abgeschieden ist und die ersten Spuren von Kupfer erscheinen, nur 1·5 bis 1·8 Volt. Dann steigere man die Spannung auf 2 Volt und nach etwa 5 Minuten weiter auf 2·5 Volt und warte, bis auch die Hauptmenge des Kupfers ausgefällt ist, was man leicht daran erkennt, daß nach dem Verdünnen mit etwas Wasser der Zuleitungsdraht der Kathode nach einigen Minuten nur mehr eine geringe Kupferauscheidung erkennen läßt. Ist dies erreicht, so steigere man die Spannung auf 3·5 Volt, verdünne nochmals und beobachte, ob sich nun während weiterer 10 Minuten noch sichtbare Mengen von Kupfer am Zuleitungsdraht abscheiden. Ist dies nicht der Fall, so kühlt man das Elektrolysengefäß in kaltem Wasser ab. Die weitere Behandlung erfolgt genau nach den Angaben von Pregl. Hält man die Spannung, wie angegeben, zu Beginn des Versuches möglichst niedrig, so erzielt man über dem ausgeschiedenen Silber einen hellroten, dichten und fest haftenden, glänzenden Kupferniederschlag, der bei vorsichtigem Trocknen keine Neigung zur Oxydation zeigt. Zu Anfang des Versuches scheidet sich anodisch ein hell gelbgrüner Belag ab, der sich aber nach kurzer Zeit wieder vollkommen löst. Die Stromstärke betrug 0·04 bis 0·12 Ampere. Die von K. Fuchs und Spallart-Neumann angegebenen hohen Stromstärken habe ich nie angewandt. Vermeidet man bei der Auflösung der Jodide sorgfältig einen Überschuß an Cyankalium, so ist keine anodische Lösung des Platins von störender Größenordnung während der Dauer eines Versuches zu befürchten, wovon ich mich durch mehrmalige Kontrolle des Anodengewichtes überzeugen konnte. Es erwies sich bei silberreichen Niederschlägen von Vorteil, der zur Ablösung der Metalle verwendeten verdünnten halogenfreien Salpetersäure (1 Teil Salpetersäure,

<sup>1</sup> Fuchs, Mikrochemie I (1923), 86 ff.

<sup>2</sup> Neumann-Spallart, Mikrochemie II (1924), 157 ff.

<sup>3</sup> Pregl, Die quantitative org. Mikroanalyse (Berlin 1923), 164 ff.



Dichte 1·3, + 1 Teil Wasser) 1 bis 2 Tropfen halogenfreies Perhydrol zuzufügen. Es scheint, als ob das Silber die Neigung hätte, sich mit dem Platin oberflächlich zu legieren und dann in reiner Salpetersäure schwer wieder vollkommen in Lösung zu gehen. Da sich beim Eintauchen der Platinkathode in die am Wasserbad erwärmte Flüssigkeit eine lebhafte Gasentwicklung einstellt und daher ein Versprühen von Flüssigkeit zu befürchten ist, so bedecke man das Becherglas während des Lösevorganges mit dem Kühler des Elektrolysenapparates.

Fast immer zeigt die Kathode nach dem Ablösen der Metalle eine geringe Gewichtsverminderung von 5 bis 15 γ, die auf das Mitreißen kleinster Platinteilchen bei der Ablösung des niedergeschlagenen Metalles zurückzuführen ist. Dies zeigt sich, wenn auch in geringerem Maße, beim Ablösen von Kupfer in reiner Salpetersäure. Daß daran nicht etwa der Perhydrolzusatz die Schuld trägt, konnte ich an der durch mehrmaliges Auskochen in perhydrolhaltiger Salpetersäure gereinigten Platinkathode zeigen, die nach dieser Behandlung und einem darauf folgenden zehn Minuten langen Erwärmen am Wasserbad in perhydrolhaltiger Salpetersäure auf 1 bis 2 γ gewichtskonstant blieb. Der Umstand, daß Platin und Silber den gleichen Gittertypus bei nur um 30/o abweichenden Ionenabständen besitzen, läßt eine besondere Neigung zu oberflächlicher Legierung verständlich erscheinen. Möglicherweise erklärt sich das dagegen weniger ausgeprägte Legierungsbestreben des Kupfers aus der etwa dreimal so großen Verschiedenheit der Ionenabstände beim Paare Platin-Kupfer.<sup>1</sup>

Nachstehend einige Probebestimmungen:

Angewandt:		Gefunden:	
Ag	Cu	Ag	Cu
1. 4·574 mg	5·247 mg	4·566 mg	5·244 mg
2. 4·574 mg	5·247 mg	4·584 mg	5·250 mg
3. 6·602 mg	3·311 mg	6·594 mg	3·308 mg
4. 6·602 mg	3·311 mg	6·606 mg	3·316 mg

Zur Analyse der Mischkrystallpräparate wurden je zirka 60 mg eingewogen und in einem 25 cm<sup>3</sup> Maßkolben in der früher beschriebenen Weise gelöst. Von diesen Lösungen wurden je 5 cm<sup>3</sup> zu einer Analyse verwendet. Nur bei Präparat 2, das als erstes zur Analyse kam, wurden zwei Einzelproben eingewogen und analysiert. Die Analysen geben natürlich nur die durchschnittliche Zusammensetzung der Proben an. Wie späterhin gezeigt werden wird, sind die Präparate in bezug auf die quantitative Zusammensetzung der einzelnen Krystalle nicht völlig homogen, was auch bei der Art der Darstellungsweise durchaus verständlich ist. Da die starke, heiße Jodwasserstoffsäure bei der Herstellung der Präparate die Glasröhren etwas angriff, so war auch mit einer kleinen Verunreinigung der Krystalle durch Glassubstanz zu rechnen. Die Ergebnisse der Analysen der Präparate 1 und 3 weisen auf diesen Umstand hin. Bei den stärker kupferjodürhaltigen Mischkrystallen wird dieser Umstand dadurch kompensiert, daß leicht etwas zu viel Kupfer bei der Analyse gefunden wird, eine Folge des geringen Kieselsäuregehaltes des Kupferniederschlag. Dazu kommt noch, daß möglicherweise schon bei 110 bis 120° das Kupferjodür etwas Jod abgibt.<sup>2</sup> Die Analysenresultate sind befriedigend, wenn man bedenkt, daß zur Errechnung der prozentischen Zusammensetzung an Jodsilber und Kupferjodür die gefundenen Silber- und Kupferwerte mit den Faktoren 2·177, respektive 2·997 zu multiplizieren sind.

<sup>1</sup> Neuburger, l. c. 78, 79, 80.

<sup>2</sup> Frers, Über die Koexistenz von Ionen- und Elektronenleitung in den festen Cuprohaloiden. Dissertation (Halle 1923), 55.

Nachstehend die Analysenergebnisse:

Präparat 1 (Einwage 12.430 mg).

	Ag	Cu	AgJ	CuJ	Summe
I.	5.080 mg	0.424 mg	88.950/0	10.220/0	99.170/0
II.	5.060 mg	0.422 mg	88.760/0	10.170/0	98.930/0

Präparat 2 (Einwage 12.057 mg).

	Ag	Cu	AgJ	CuJ	Summe
I.	4.353 mg	0.866 mg	78.590/0	21.540/0	100.130/0

(Einwage 10.467 mg).

	Ag	Cu	AgJ	CuJ	Summe
II.	3.884 mg	0.654 mg	80.770/0	18.770/0	99.540/0

Präparat 3 (Einwage 12.229 mg).

	Ag	Cu	AgJ	CuJ	Summe
I.	4.130 mg	1.038 mg	73.490/0	25.430/0	98.920/0
II.	4.140 mg	1.052 mg	73.680/0	25.780/0	99.460/0

Präparat 4 (Einwage 11.797 mg).

	Ag	Cu	AgJ	CuJ	Summe
I.	2.867 mg	1.848 mg	52.890/0	46.960/0	99.850/0
II.	2.867 mg	1.868 mg	52.900/0	47.450/0	100.350/0

Präparat 5 (Einwage 11.691 mg).

	Ag	Cu	AgJ	CuJ	Summe
I.	2.115 mg	2.360 mg	39.420/0	60.500/0	99.920/0
II.	2.126 mg	2.366 mg	39.590/0	60.650/0	100.240/0

Präparat 6 (Einwage 11.915 mg).

	Ag	Cu	AgJ	CuJ	Summe
I.	0.756 mg	3.438 mg	13.810/0	86.460/0	100.270/0
II.	0.752 mg	3.445 mg	13.740/0	86.640/0	100.380/0

Präparat 7 (Einwage 11.827 mg).

	Ag	Cu	AgJ	CuJ	Summe
I.	0.600 mg	3.507 mg	11.040/0	88.860/0	99.900/0
II.	0.606 mg	3.522 mg	11.150/0	89.240/0	100.390/0

zu K  
gesch

Misch  
silber  
dunkl  
4 und  
weise  
silber  
steige  
in ger  
krysta  
den m  
eine g  
atlas<sup>2</sup>

Jodsilb  
88.9 T

In der folgenden kleinen Tabelle ist das Verhältnis Jodsilber zu Kupferjodür in den angewandten Lösungen sowie in den ausgeschiedenen Mischkrystallen dargestellt.

Gew. % AgJ <sup>1</sup>		Nr.
in der Lösung	in den Krystallen	
98·2	88·9	1
97·5	79·7	2
98·0	73·6	3
94·5	52·9	4
84·5	39·5	5
53·0	13·8	6
29·6	11·1	7

Optische Untersuchung der Mischkrystalle. Sämtliche Mischkrystalle weisen einen gelben Farbton auf, der bei den jodsilberreichen Mischkrystallen heller, bei den kupferjodürreichen dunkler ist und ein sattes Zitronengelb erreicht. Die Präparate 4 und 5 weisen von allen den tiefsten Farbton auf. Das vergleichsweise herangezogene, aus Jodwasserstoffsäure umkrystallisierte Jodsilber besitzt nur einen schwachen gelblichen Stich. Allerdings steigert sich die Tiefe des Farbtons beim Zerreiben, wie dies auch in geringerem Maße an den Mischkrystallen beobachtet wurde. Das krystallisierte Kupferjodür ist weiß mit einem Stich ins Graue. Bei den nachfolgenden Einzelbeschreibungen der Präparate wird noch eine genauere Farbtonbezeichnung nach dem Ostwald'schen Farbenatlas<sup>2</sup> beigelegt.

<sup>1</sup> Die Zahl 98·2 bedeutet, daß auf 100 Teile gelöste Substanz 98·2 Teile Jodsilber entfallen, desgleichen die Zahl 88·9, daß auf 100 Teile Mischkrystall 88·9 Teile Jodsilber entfallen, usw.

<sup>2</sup> W. Ostwald, Farbenatlas, Leipzig, Unesma-Verlag.



Präparat 1 (88·85% AgJ) besteht ausschließlich aus drei- oder sechseitigen, nach der Basis (0001) ausgebildeten, sehr dünnen Blättchen. Ein einziger, in der Richtung der Längsachse ausgebildeter Krystall zeigte unter gekreuzten Nicols gerade Auslöschung. Wegen der geringen Dicke der Blättchen und der geringen Doppelbrechung des Jodsilbers gelang es nicht, ein Achsenbild aufzufinden. Diese Krystalle unterscheiden sich schon bei flüchtiger Betrachtung ganz augenfällig von dem tetraedrischen Mischkrystalltypus, so daß eine Verwechslung mit diesem kaum möglich erscheint. Zweifellos handelt es sich um hexagonale Mischkrystalle vom Krystalltypus des reinen Jodsilbers. Das Präparat erwies sich im Gegensatz zu den zwei folgenden in bezug auf den Krystalltypus vollkommen einheitlich. Farbton (96 26 32).

Präparat 2 (79·68% AgJ) besteht wie Präparat 1 aus drei- und sechseitigen Tafelchen, daneben jedoch auch aus meist sehr kleinen vierflächigen Formen, die unter gekreuzten Nicols nicht aufhellen, also regulär sind. Bei der nachfolgenden Prüfung mit Salpetersäure zeichneten sich diese Krystalle durch stärkere Jodausscheidung aus. Es handelt sich also zweifelsohne um kupferjodürreichere Mischkrystalle des kubischen Typus. Farbton (97 26 21).

Präparat 3 (73·60% AgJ) besteht wie Präparat 2 aus einem Gemisch der beiden Krystalltypen, nur sind hier die vierflächigen Formen gegenüber den Blättchen zahlreicher vertreten. Farbton (97 16 21).

Präparat 4 (52·90% AgJ) besteht nur aus von vier Flächen begrenzten Krystallen. Die Krystallflächen sind aber rau und glanzlos und geben daher am Goniometer kein scharfes Signal. Ein zirka 1·5 mm großer Krystall zeigte einen Flächenwinkel von zirka 110°, so daß es sich wohl um Tetraeder handelt. Farbton (98 16 20).

Präparat 5 (39·51% AgJ) besteht aus undurchsichtigen, mikroskopisch kleinen Krystallen, daher Krystallgestalt nicht sicher bestimmbar. Wahrscheinlich auch Tetraeder. Farbton (00 25 22).

Präparat 6 (13·78% AgJ) besteht aus vielen größeren (1 bis 1·5 mm) und regelmäßig ausgebildeten tetraedrischen Krystallen. Flächenwinkel zirka 110°. Farbton (00 50 16).

Präparat 7 (11·10% AgJ) besteht aus tetraedrischen Krystallen. Eine Winkelmessung an einem zirka 2 mm großen, gut ausgebildeten Krystall ergab als Flächenwinkel 109° 30', gegenüber dem theoretischen Wert von 109° 28'. Farbton (01 40 18).

Ergänzend sei darauf hingewiesen, daß Quercigh<sup>1</sup> durch Eindunsten einer mit Jodsilber und Kupferjodür gesättigten Jodwasserstoffsäure im Vakuumexikator über Pottasche und durch Absondern der ausgeschiedenen Krystalle in gleichen Zeiträumen tetraedrische Mischkrystalle mit einem Gehalt von 6·91, 11·20, 62·8 und 88·54 Gewichtsprozenten Jodsilber erzielte. Das letztere Präparat erwies sich aber bereits mit einem geringen Anteil doppeltbrechender Kryställchen vermischt.

Prüfung der Mischkrystalle auf Homogenität. Die Mischkrystalle wurden sowohl in ihrer ursprünglichen Form als auch im zerdrückten Zustande auf einem hohlgeschliffenen Objektträger mit Salpetersäure, Dichte 1·25, und Ammoniak, Dichte 0·95, behandelt. Alle Präparate wurden durch diese Reagenzien angegriffen. Die kupferjodürreicheren Mischkrystalle färbten sich mit Salpetersäure unter Jodabscheidung fast plötzlich braun bis schwarz, die kupferjodürärmeren langsamer honiggelb bis lichtbraun. Mit Ammoniak lieferten die Krystalle eine leicht grünliche bis violettblaue Färbung, die auch noch nach dem Entfernen des Ammoniaks und Abspülen mit Wasser, wenn auch in vermindertem Ausmaß, bestehen blieb. Selbst in dem kupferjodürärmsten Präparat 1 ließ sich nach wenig Minuten langem Behandeln der Krystalle mit obigen Reagenzien reichlich Kupfer mittels der Tripel-

<sup>1</sup> Quercigh, l. c. 827 ff.

nitritre  
sich n  
Die Ei  
eine K  
sehr  
nicht  
den A  
kalter  
zur Ve  
sei no  
normal  
ist be  
krystal  
Tempe  
auch F  
lichem  
das na  
Unstim  
Erachte  
dargeta  
natürlic

Mischk  
jeden  
artig, u  
den Ei  
1 und

obachte  
Mischk  
wandlu  
in eine  
auslösc  
an Mis  
diese F  
prozent  
tieferen  
ist und  
isotrop  
zerfallen  
85 Mol  
enthie  
homoge  
prozent  
des ani  
wandlu  
Abköhl  
beiden

der Prä  
Schmelz  
1, 2 un

1  
455 ft.  
2  
3

nitritreaktion in den Flüssigkeiten nachweisen. Die einzelnen Präparate unterschieden sich nur quantitativ in ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber diesen Reagenzien. Die Einwirkung erfolgte ohne Zerstörung der äußeren Krystallgestalt, doch war eine Korrosion der Oberflächen besonders bei den kupferjodürreichen Mischkrystallen sehr deutlich erkennbar. Scharfe Einwirkungsgrenzen wurden demnach nicht beobachtet. Diese Ergebnisse stehen in einem gewissen Gegensatz zu den Angaben Spencers<sup>1</sup>, der beobachtete, daß natürlicher Miersit mit verdünnter kalter Salpetersäure keine Jodausscheidung zeigt. Da mir keine Probe des Minerals zur Verfügung stand, konnte ich diese Unstimmigkeit nicht weiter verfolgen. Hiezu sei noch bemerkt, daß das Auftreten von scharfen Einwirkungsgrenzen an die normale Verteilung der Atomarten im Raumgitter gebunden ist.<sup>2</sup> Diese Bedingung ist bei aus Lösungen von verhältnismäßig tiefer Temperatur rasch auskrystallisierenden Mischkrystallen meist nicht erfüllt, da ihre Bildung in einem Temperaturgebiet verminderten oder fehlenden Platzwechsels erfolgt. So konnte auch Paneth<sup>3</sup> zeigen, daß die Adsorptionsfähigkeit von künstlichem und natürlichem Bleisulfid verschieden groß ist, was Paneth dem Umstand zuschreibt, daß das natürliche Bleisulfid ein besonders regelmäßiges Gitter aufweist. Die erwähnte Unstimmigkeit verliert allerdings auch dadurch an Gewicht, daß Spencer meines Erachtens durch seine Probe nicht eine absolute Widerstandsfähigkeit des Minerals dargetan hat. Immerhin scheint es nicht ausgeschlossen, daß auch in diesem Falle natürliche und künstliche Mischkrystalle ein verschiedenes Verhalten zeigen.

Die vorhandenen Farbabstufungen der verschiedenen Krystalle zeigten, daß Mischkrystalle schwankender Zusammensetzung vorlagen. Der größere Anteil eines jeden Präparates verhielt sich jedoch den Reagenzien gegenüber ziemlich gleichartig, und nur der kleinere Teil zeigte deutlich abweichende Farbtöne. Ich gewann den Eindruck, daß die endständigen Glieder der Mischungsreihe, d. h. die Präparate 1 und 7, die geringste Inhomogenität bei dieser Prüfung aufwiesen.

Schmelzversuche. Wie schon Goßner, Groth und Spencer beobachtet haben, erfahren der natürliche Miersit und jodsilberreiche künstliche Mischkrystalle nach dem Schmelzen und darauf folgendem Abkühlen eine Umwandlung, die in einem Zerfall in einen stärker gelb gefärbten isotropen Anteil und in einen in diesen eingebetteten schwach gelblichen, doppeltbrechenden und gerade auslöschenden Gemengteil besteht. Quercigh, der einschlägige Beobachtungen an Mischungen verschiedener Zusammensetzung ausführte, stellte fest, daß sich diese Erscheinung bis zu Mischungen mit einem Mindestgehalt von 75 Molekülprozent Jodsilber verfolgen läßt. Diese Beobachtungen wurden so gedeutet, daß bei tieferen Temperaturen das Lösungsvermögen der beiden Stoffe ineinander beschränkt ist und Mischungen dieser Zusammensetzungen in einen kupferjodürreicheren und isotropen Anteil und in reines, unterhalb 147° doppeltbrechendes Jodsilber (Jodyrit) zerfallen. Quercigh konnte aber auch zeigen, daß Mischungen mit 75, 80 und 85 Molekülprozent Jodsilber, die nach dem Schmelzen doppeltbrechende Anteile enthielten, durch 350 Stunden langes Erwärmen am Wasserbad vollkommen homogen und isotrop wurden. Auch die Mischungen mit 90 und 95 Molekülprozent Jodsilber zeigten bei derselben Behandlung eine deutliche Verminderung des anisotropen Anteils. Dieses Verhalten deutet Quercigh so, daß bei der Umwandlungstemperatur von 147° das Phasengleichgewicht wegen der zu raschen Abkühlung im allgemeinen nicht mehr erreicht und so eine geringe Löslichkeit der beiden Stoffe ineinander vorgetäuscht wird.

Bei den Schmelzversuchen wurde wie folgt vorgegangen. Einige Kriställchen der Präparate wurden am Objektträger über einer Mikroflamme tunlichst rasch zum Schmelzen gebracht und unter dem Deckgläschen beobachtet. Nur die Präparate 1, 2 und 3 zeigten nach dem Erstarren in abnehmender Menge doppeltbrechende

<sup>1</sup> Spencer, Zeitschrift f. Krystallographie und Mineralogie (1902), 35, 455 ff.

<sup>2</sup> Tammann, l. c. 329 ff.

<sup>3</sup> Paneth, Ber. 57, 1219 (1924).



Anteile. Daß auch Präparat 3 mit 73·60 Gewichtsprozent Jodsilber entsprechend zirka 70 Molekülprozent doppeltbrechende Anteile zeigte, während Quercigh die Grenze bei 75 Molekülprozent Jodsilber fand, erklärt sich aus der geringen angewandten Substanzmenge und der dadurch bedingten raschen Abkühlung, die, wie schon vorher erwähnt, die Einstellung des Phasengleichgewichts beeinträchtigt. Es gelang mir, durch gelindes, zirka eine Minute langes Erwärmen des Präparates die doppeltbrechenden Anteile ganz zum Verschwinden zu bringen. Wie weit das Phasengleichgewicht also tatsächlich erreicht wird, hängt von den experimentellen Bedingungen ab.

In diesem Zusammenhang sollen auch die an den Krystallen des Präparates 1 beobachteten Entmischungserscheinungen beschrieben werden. Werden die nach der Basis ausgebildeten hexagonalen Blättchen, die sich selbstverständlich optisch isotrop verhalten, am Objektträger gelinde erwärmt, so erfahren sie eine Umwandlung, die durch Entmischungserscheinungen gekennzeichnet ist. Die vorher einheitlichen und isotropen Krystalle zeigen nach dem Abkühlen kleine, doppeltbrechende Pünktchen. Bei mehrmaligem Wiederholen des Versuches wurde festgestellt, daß das Auftreten dieser Pünktchen nicht an bestimmte Stellen der Krystalle gebunden ist. Diese Umwandlungen erfolgen ohne Beeinträchtigung der Krystallgestalt der Blättchen sowie ihrer lamellaren Struktur und erscheinen an die Erwärmung auf eine Mindesttemperatur gebunden. Zweistündiges Erhitzen auf 150° zeitigte noch keinen derartigen Erfolg, wohl aber zehn Minuten langes Erwärmen auf 160 bis 162°. Dabei konnte auch festgestellt werden, daß bei der letzteren Temperatur die erwähnten Mischkrystalle einen ähnlichen Farbumschlag von Hellgelb in Orange aufweisen wie das reine Jodsilber bei 147°. Wurden die Mischkrystalle und reines Jodsilber gleichzeitig am Objektträger über einer Mikroflamme erwärmt, so zeigten die ersteren den erwähnten Farbumschlag deutlich später, das heißt bei höherer Temperatur. Durch vergleichweises, gleichzeitiges Erwärmen der beiden Präparate im Trockenschrank wurde festgestellt, daß der besagte Farbumschlag bei den Mischkrystallen bei einer um zirka 15° höheren Temperatur erfolgte als beim reinen Jodsilber. Wurden die Mischkrystalle bis auf diese Temperatur erwärmt und nur wenige Minuten auf derselben erhalten, so zeigten sie nach raschem Abkühlen die früher erwähnten Entmischungserscheinungen, die sich in dem Auftreten doppeltbrechender Pünktchen zu erkennen gaben. Erwähnt sei noch, daß der Farbumschlag bei den Mischkrystallen allmählicher und nicht so sprunghaft erfolgt als beim reinen Jodsilber. Ob es sich aber bei den Mischkrystallen um einen scharf bestimmten Umwandlungspunkt oder um ein Umwandlungsintervall handelt, konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Durch zweistündiges Erhitzen auf 120° oder zehn Minuten langes Erhitzen auf 140° konnten diese Entmischungserscheinungen wieder vollkommen rückgängig gemacht werden. Die getemperten Krystalle erwiesen sich wie vor dem Versuch einheitlich und isotrop. Wurde aber das Präparat bis zum Schmelzen erhitzt, so zeigte es den bereits bekannten Zerfall in zwei Gefügebestandteile (s. o.). Ein Unterschied ergab sich nur insofern gegenüber dem bloßen Erwärmen bis zum Umwandlungspunkt, als nun die Substanz zu einer zusammenhängenden Schmelze erstarrt war. Damit im Zusammenhang war natürlich die in den Krystallblättchen vorhanden gewesene Orientierung nach der Basisfläche, die das optisch isotrope Verhalten dieser Krystalle bedingte, verlorengegangen. Durch Tempern der Schmelze bei 140° konnte dieselbe wohl homogenisiert werden, doch stellte sich die früher vorhandene krystallographische Orientierung nicht wieder ein. Die getemperte Schmelze erwies sich als einheitlich doppeltbrechend. Auch die Präparate 2 und 3 zeigten Anzeichen solcher Entmischungserscheinungen. Wegen der Inhomogenität dieser Präparate (vgl. p. 370 und 371) und der dadurch bedingten Komplizierung der Verhältnisse waren sie jedoch zu einem Studium wenig geeignet. Die Deutung dieser Ergebnisse soll im vorletzten Abschnitt versucht werden.

Photolumineszenz (Fluoreszenz) des Kupferjodürs und der Mischkrystalle im ultravioletten Licht. Sowohl



reines Kupferjodür als auch ein Teil der Mischkrystalle zeigten eine bemerkenswerte Photolumineszenz im ultravioletten Licht. Die Präparate wurden nach dem Verfahren von H. Lehmann<sup>1</sup> im Fluoreszenzmikroskop auf einem Objektträger aus Bergkrystall mit einem Euphosgläschen bedeckt betrachtet. Diese Fluoreszenzerscheinungen scheinen bisher noch nicht beobachtet worden zu sein. Reines krystallisiertes Kupferjodür wies eine sehr lebhaft rotviolette Fluoreszenz auf, während ein anderes, durch Fällung erzeugtes Präparat, das nicht aus Jodwasserstoffsäure umkrystallisiert worden war, eine schwächere und stark abweichende blauviolette Lumineszenz zeigte. Der Fluoreszenzeffekt scheint also durch die Herstellungsbedingungen merklich beeinflussbar. Reines Jodsilber, sowohl gefälltes wie umkrystallisiertes, ließ keine Fluoreszenz erkennen. Die einzelnen Präparate wiesen bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht folgende Farbtöne auf, die mangels einer bisherigen genaueren Festlegung wie folgend bezeichnet werden sollen:

Präparat 1 und 2 fluoreszierten nicht.

Präparat 3 zeigte an einzelnen Krystallen eine rote Fluoreszenz, wenn durch geeignete Verstellung des Kondensors ein winziger Brennfleck auf ein einziges Kryställchen gerichtet wurde.

Präparat 4 fluoreszierte in seiner ganzen Masse gelborange.

» 5 » » » » rotorange.

» 6 » » » » zinnoberrot.

» 7 » » » » auffallend

kräftig in einem bläulichen Farbton als das vorhergehende Präparat und näherte sich in der Farbwirkung dem reinen Kupferjodür, war aber anderseits von diesem noch sehr gut durch die Nuance der Färbung zu unterscheiden.

Bei Mischung von zwei verschiedenen Präparaten waren die einzelnen Bestandteile gut unterscheidbar, doch hatte ich den Eindruck, als ob mit zunehmendem Jodsilbergehalt und dem damit immer mehr nach Gelb hinneigenden Fluoreszenzlicht die Unterschiede geringer würden. Zur Kontrolle stellte ich mir auch verschiedene erschmolzene Mischungen von Kupferjodür und Jodsilber her. Auch diese zeigten genau dasselbe qualitative Verhalten. Immer war mit steigendem Jodsilbergehalt eine Änderung des Fluoreszenzlichtes nach Gelb hin verbunden. Ein inniges mechanisches Gemenge der beiden Stoffe zeigte, wie erwartet wurde, entweder keine Fluoreszenz dort, wo die Kupferjodürteilchen von Jodsilber umhüllt waren, oder dort, wo sie vom Licht getroffen werden

<sup>1</sup> Vgl. z. B. Stähler, Handbuch d. anorg. chem. Arbeitsmethoden (Berlin u. Leipzig 1919), 2, 815.

Anteile. Daß auch Präparat 3 mit 73·60 Gewichtsprozent Jodsilber entsprechend zirka 70 Molekülprozent doppeltbrechende Anteile zeigte, während Quercigh die Grenze bei 75 Molekülprozent Jodsilber fand, erklärt sich aus der geringen angewandten Substanzmenge und der dadurch bedingten raschen Abkühlung, die, wie schon vorher erwähnt, die Einstellung des Phasengleichgewichts beeinträchtigt. Es gelang mir, durch gelindes, zirka eine Minute langes Erwärmen des Präparates die doppeltbrechenden Anteile ganz zum Verschwinden zu bringen. Wie weit das Phasengleichgewicht also tatsächlich erreicht wird, hängt von den experimentellen Bedingungen ab.

In diesem Zusammenhang sollen auch die an den Krystallen des Präparates 1 beobachteten Entmischungserscheinungen beschrieben werden. Werden die nach der Basis ausgebildeten hexagonalen Blättchen, die sich selbstverständlich optisch isotrop verhalten, am Objektträger gelinde erwärmt, so erfahren sie eine Umwandlung, die durch Entmischungserscheinungen gekennzeichnet ist. Die vorher einheitlichen und isotropen Krystalle zeigen nach dem Abkühlen kleine, doppeltbrechende Pünktchen. Bei mehrmaligem Wiederholen des Versuches wurde festgestellt, daß das Auftreten dieser Pünktchen nicht an bestimmte Stellen der Krystalle gebunden ist. Diese Umwandlungen erfolgen ohne Beeinträchtigung der Krystallgestalt der Blättchen sowie ihrer lamellaren Struktur und erscheinen an die Erwärmung auf eine Mindesttemperatur gebunden. Zweistündiges Erhitzen auf 150° zeitigte noch keinen derartigen Erfolg, wohl aber zehn Minuten langes Erwärmen auf 160 bis 162°. Dabei konnte auch festgestellt werden, daß bei der letzteren Temperatur die erwähnten Mischkrystalle einen ähnlichen Farbumschlag von Hellgelb in Orange aufweisen wie das reine Jodsilber bei 147°. Wurden die Mischkrystalle und reines Jodsilber gleichzeitig am Objektträger über einer Mikroflamme erwärmt, so zeigten die ersteren den erwähnten Farbumschlag deutlich später, das heißt bei höherer Temperatur. Durch vergleichweises, gleichzeitiges Erwärmen der beiden Präparate im Trockenschrank wurde festgestellt, daß der besagte Farbumschlag bei den Mischkrystallen bei einer um zirka 15° höheren Temperatur erfolgte als beim reinen Jodsilber. Wurden die Mischkrystalle bis auf diese Temperatur erwärmt und nur wenige Minuten auf derselben erhalten, so zeigten sie nach raschem Abkühlen die früher erwähnten Entmischungserscheinungen, die sich in dem Auftreten doppeltbrechender Pünktchen zu erkennen gaben. Erwähnt sei noch, daß der Farbumschlag bei den Mischkrystallen allmählicher und nicht so sprunghaft erfolgt als beim reinen Jodsilber. Ob es sich aber bei den Mischkrystallen um einen scharf bestimmten Umwandlungspunkt oder um ein Umwandlungsintervall handelt, konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Durch zweistündiges Erhitzen auf 120° oder zehn Minuten langes Erhitzen auf 140° konnten diese Entmischungserscheinungen wieder vollkommen rückgängig gemacht werden. Die getemperten Krystalle erwiesen sich wie vor dem Versuch einheitlich und isotrop. Wurde aber das Präparat bis zum Schmelzen erhitzt, so zeigte es den bereits bekannten Zerfall in zwei Gefügebestandteile (s. o.). Ein Unterschied ergab sich nur insofern gegenüber dem bloßen Erwärmen bis zum Umwandlungspunkt, als nun die Substanz zu einer zusammenhängenden Schmelze erstarrt war. Damit im Zusammenhang war natürlich die in den Krystallblättchen vorhanden gewesene Orientierung nach der Basisfläche, die das optisch isotrope Verhalten dieser Krystalle bedingte, verlorengegangen. Durch Tempern der Schmelze bei 140° konnte dieselbe wohl homogenisiert werden, doch stellte sich die früher vorhandene krystallographische Orientierung nicht wieder ein. Die getemperte Schmelze erwies sich als einheitlich doppeltbrechend. Auch die Präparate 2 und 3 zeigten Anzeichen solcher Entmischungserscheinungen. Wegen der Inhomogenität dieser Präparate (vgl. p. 370 und 371) und der dadurch bedingten Komplizierung der Verhältnisse waren sie jedoch zu einem Studium wenig geeignet. Die Deutung dieser Ergebnisse soll im vorletzten Abschnitt versucht werden.

Photolumineszenz (Fluoreszenz) des Kupferjodürs und der Mischkrystalle im ultravioletten Licht. Sowohl

reine  
eine  
Präp  
Fluor  
einen  
ersch  
sein.  
hafte  
Fällu  
kryst  
blauv  
durch  
Jods  
Fluor  
strahl  
mang  
zeich

zenz,  
winzi  
wurde

kräftig  
parat  
jodür,  
Nuanc

einzel  
druck,  
immer  
schied  
schied  
her. A  
war m  
lichtes  
menge  
keine  
umhüll

1  
u. Leipz  
Chem



reines Kupferjodür als auch ein Teil der Mischkrystalle zeigten eine bemerkenswerte Photolumineszenz im ultravioletten Licht. Die Präparate wurden nach dem Verfahren von H. Lehmann<sup>1</sup> im Fluoreszenzmikroskop auf einem Objektträger aus Bergkrystall mit einem Euphosgläschen bedeckt betrachtet. Diese Fluoreszenzerscheinungen scheinen bisher noch nicht beobachtet worden zu sein. Reines krystallisiertes Kupferjodür wies eine sehr lebhafte rotviolette Fluoreszenz auf, während ein anderes, durch Fällung erzeugtes Präparat, das nicht aus Jodwasserstoffsäure umkrystallisiert worden war, eine schwächere und stark abweichende blauviolette Lumineszenz zeigte. Der Fluoreszenzeffekt scheint also durch die Herstellungsbedingungen merklich beeinflussbar. Reines Jodsilber, sowohl gefälltes wie umkrystallisiertes, ließ keine Fluoreszenz erkennen. Die einzelnen Präparate wiesen bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht folgende Farbtöne auf, die mangels einer bisherigen genaueren Festlegung wie folgend bezeichnet werden sollen:

Präparat 1 und 2 fluoreszierten nicht.

Präparat 3 zeigte an einzelnen Krystallen eine rote Fluoreszenz, wenn durch geeignete Verstellung des Kondensors ein winziger Brennfleck auf ein einziges Kryställchen gerichtet wurde.

Präparat 4 fluoreszierte in seiner ganzen Masse gelborange.

» 5 » » » » rotorange.

» 6 » » » » zinnoberrot.

» 7 » » » » auffallend

kräftig in einem bläulichen Farbton als das vorhergehende Präparat und näherte sich in der Farbwirkung dem reinen Kupferjodür, war aber andererseits von diesem noch sehr gut durch die Nuance der Färbung zu unterscheiden.

Bei Mischung von zwei verschiedenen Präparaten waren die einzelnen Bestandteile gut unterscheidbar, doch hatte ich den Eindruck, als ob mit zunehmendem Jodsilbergehalt und dem damit immer mehr nach Gelb hinneigenden Fluoreszenzlicht die Unterschiede geringer würden. Zur Kontrolle stellte ich mir auch verschiedene erschmolzene Mischungen von Kupferjodür und Jodsilber her. Auch diese zeigten genau dasselbe qualitative Verhalten. Immer war mit steigendem Jodsilbergehalt eine Änderung des Fluoreszenzlichtes nach Gelb hin verbunden. Ein inniges mechanisches Gemenge der beiden Stoffe zeigte, wie erwartet wurde, entweder keine Fluoreszenz dort, wo die Kupferjodürteilchen von Jodsilber umhüllt waren, oder dort, wo sie vom Licht getroffen werden

<sup>1</sup> Vgl. z. B. Stähler, Handbuch d. anorg. chem. Arbeitsmethoden (Berlin u. Leipzig 1919), 2, 815.



konnten, die Fluoreszenzfarbe des reinen Kupferjodürs. Es gelang mir bisher nicht, einwandfrei festzustellen, ob durch längeres inniges Verreiben der beiden festen Stoffe, besonders bei etwas erhöhter Temperatur, bereits Mischkrystallbildung und damit eine Änderung des Fluoreszenzlichtes eintritt, was bei der Mischbarkeit beider Stoffe und der Plastizität des Jodsilbers durchaus möglich wäre. Ein Nachlassen der Fluoreszenzfähigkeit während einer Versuchsdauer von fünf bis zehn Minuten habe ich nicht beobachtet. Wohl aber hatte ich den Eindruck, als ich die im Dunkeln verwahrten Präparate zehn Wochen später neuerlich untersuchte, daß die Fluoreszenzfähigkeit etwas abgenommen hatte. Alle Präparate zeigten im Fluoreszenzmikroskop ein sehr einheitliches Bild. Nur selten gewahrte ich ein Kryställchen, das durch seinen abweichenden Farbton auf eine andere Zusammensetzung schließen ließ. Dies steht auf den ersten Blick in Gegensatz zu den Ergebnissen, die durch Prüfung der Krystalle auf ihre Homogenität erzielt wurden. Der Widerspruch läßt sich aber wenigstens teilweise erklären, wenn man annimmt, daß die Qualität des Fluoreszenzlichtes nur durch die chemische Zusammensetzung der äußersten Krystallschicht bedingt ist und daß ultraviolettes Licht sehr rasch beim Eindringen in den Krystall absorbiert wird. Die äußersten Schichten dürften aber bei allen Krystallen ein und desselben Präparates ziemlich gleichartig zusammengesetzt sein.

Um über die Zusammensetzung des Fluoreszenzlichtes noch Näheres zu erfahren, wurden die Präparate während der Bestrahlung mit einem geradsichtigen Fernspektroskop beobachtet.<sup>1</sup> Hierbei ergab sich folgendes: Reines, aus Jodwasserstoffsäure umkrystallisiertes Kupferjodür lieferte ein Fluoreszenzlicht, dessen Spektrum sich vom roten Ende bis ins Orange erstreckte und anderseits das blaue Ende aufwies. Der mittlere Teil des Spektrums war nur ganz schwach wahrnehmbar.

Alle übrigen derart untersuchten Präparate zeigten den mittleren Teil des Spektrums stärker ausgebildet und die Enden desselben in wechselndem Maße verkürzt. So zeigte:

Präparat 4 die Spektralfarben von Rotorange bis Grün,

» 5 » » » » » Blaugrün,

» 6 » » » » Rot bis Blaugrün,

» 7 » » » » Dunkelrot bis Blaugrün.

Präparat 4, das von den erwähnten gut fluoreszierenden Präparaten den größten Jodsilbergehalt aufwies, zeigte bemerkenswerterweise den engsten Spektral-

<sup>1</sup> Verhandlg. d. deutschen physik. Gesellschaft, XIII, Nr. 23, 1103 (1911)

bezirk. Linien und Banden wurden nicht beobachtet, ebenso wurde kein Nachleuchten festgestellt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß in den Mischkrystallen von Silberjodid und Kupferjodür das ausgesandte Fluoreszenzlicht mit steigendem Silberjodidgehalt eine Intensitätsverminderung an den Lichtarten extremer Wellenlängen und eine Vermehrung an solchen der mittleren gegenüber dem reinen Kupferjodür erfährt.

Es bleibt noch übrig zu bemerken, daß durch diese Feststellungen die Frage nach dem Träger dieser Leuchterscheinungen noch nicht einmal berührt wurde. Wir müssen es vorläufig unentschieden lassen, ob die Emissionsfähigkeit dem Kupferjodürmolekül oder einem Molekülkomplex oder vielleicht einer noch unbekannten spurenweisen Beimengung zukommt, die mit den Kupferjodürmolekülen zusammen das fluoreszente System bildet. Alle bisherigen Erfahrungen an fluoreszenten und phosphoreszenten festen Körpern deuten darauf hin, daß es sich dabei um sehr komplizierte Systeme handelt. Den von Niels Bohr entwickelten Vorstellungen folgend, können Elektronen eines Atoms durch Energiezufuhr, zum Beispiel Strahlung, in weiter vom Atomkern entfernte Quantenbahnen gehoben werden. Die Rückkehr des Elektrons in die ursprüngliche Lage ist mit der Abgabe der zwischen beiden Quantenbahnen bestehenden Energiedifferenz in Form von Strahlung bestimmter Wellenlänge verbunden. Wenngleich auch diese Vorstellungen nur auf den einfachsten Fall, nämlich die Resonanzstrahlung einatomiger Gase, anwendbar sind und der Fluoreszenz und Phosphoreszenz fester Lösungen ein viel komplizierterer Mechanismus zugrunde liegen muß, so läßt sich doch auch in derartigen Fällen nach Pringsheim<sup>1</sup> eine »Einheit höherer Ordnung«, etwa ein Molekülkomplex denken, in dessen zusammenhängendem, wenn auch viel komplizierterem Kraftfeld sich ähnliche Vorgänge abspielen. Auch hier würden Erregung und Lichtemission von Elektronensprüngen auf innerhalb des gedachten Komplexes möglichen Quantenbahnen begleitet sein. Auf Grund dieser Vorstellungen ist die Änderung des Fluoreszenzlichtcharakters durchaus verständlich. Der teilweise Ersatz des Kupferatoms durch das größere und kompliziertere Silberion (das Raumgitter des regulären Jodsilbers ist von Ionen besetzt) kann nicht ohne Einfluß sein und ist wohl auch die Ursache des beobachteten Phänomens.

Da das Kupferjodür einen positiven Ausdehnungskoeffizienten besitzt, also beim Erwärmen eine Vergrößerung der Atomabstände eintreten muß, hielt ich es für wahrscheinlich, daß ein Erwärmen von Kupferjodür von einem ähnlichen Effekt begleitet sein könnte wie der teilweise Ersatz des Kupfers durch Silber. Das Experiment bestätigte diese Vermutung. Wurde krystallisiertes Kupferjodür während der Bestrahlung erwärmt, so änderte sich das Fluoreszenzlicht mit steigender Temperatur deutlich von Rotviolett nach Orange hin, bis es schließlich bei zirka 400° (der Farbe des Präparates nach zu urteilen) in einem fahlen weißlichen Leuchten endigte. Die spektroskopische Prüfung der Erscheinung ließ auch in diesem Fall eine starke Intensitätssteigerung im mittleren, besonders aber im grünen Teil des Spektrums erkennen. Ganz ähnlich verhielten sich auch die Mischkrystalle von Kupferjodür und Silberjodid beim Erhitzen, nur mit dem Unterschied, daß bei denselben der gleiche Effekt schon bei niedrigerer Temperatur eintrat.

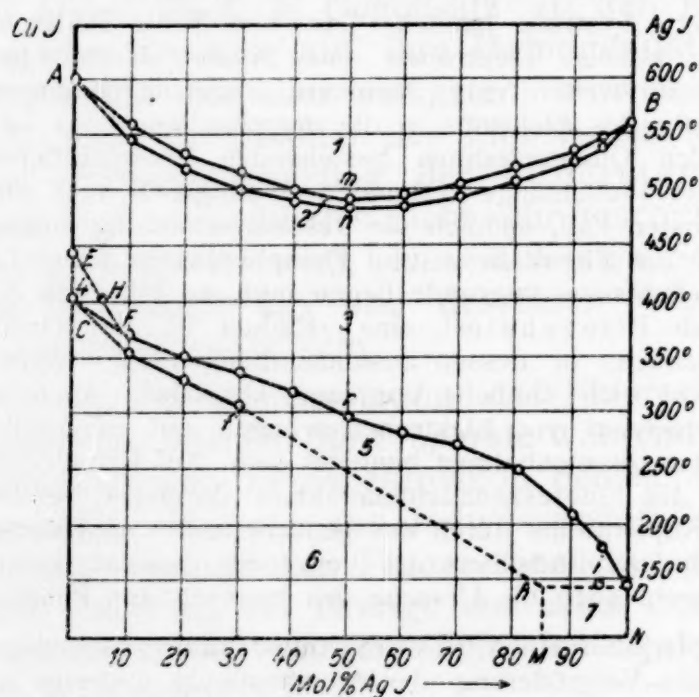
Deutung der Ergebnisse auf Grund des Zustanddiagramms des Zweistoffsystems Silberjodid-Kupferjodür und der Röntgenogramme beider Stoffe. Die gewonnenen

<sup>1</sup> Pringsheim, Phosphoreszenz und Fluoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie (Berlin 1923), 7.



experimentellen Ergebnisse fügen sich wiederum dem bereits bekannt gewordenen Tatsachenmaterial gut ein, über das im folgenden zunächst kurz berichtet werden soll, wobei ich im wesentlichen der Abhandlung von Quercigh<sup>1</sup> folge. Das von ihm ermittelte Zustanddiagramm (siehe Fig.) muß wiedergegeben werden, da sonst die folgenden Ausführungen an Klarheit und Anschaulichkeit einbüßen würden.

Das Kupferjodür erwies sich in dem untersuchten Temperaturgebiet als trimorph. Bei 402° geht es aus seiner kubischen Modifikation, die Quercigh als  $\gamma$ -Kupferjodür bezeichnet, in die schon von Goßner<sup>2</sup> entdeckte, doppeltbrechende, rote Modifikation über. Diese wird von Quercigh als stark doppeltbrechend und von stark länglichem, prismatischem Habitus beschrieben. Sie zeigt in der Längsrichtung gerade Auslöschung und wird von Quercigh als  $\beta$ -Kupferjodür bezeichnet. Bei 440° geht diese Modifikation wieder in eine kubische, von Quercigh



als  $\alpha$ -Kupferjodür bezeichnete über, die bei 602° schmilzt. Das Jodsilber erwies sich in dem untersuchten Temperaturgebiet als dimorph. Bei 147° verwandelt sich die blaßgelbe, hexagonale und schwach doppeltbrechende Modifikation in die orangefarbige und einfachbrechende Form um, die dann bei 550° schmilzt. Quercigh bezeichnet die erstere als  $\beta$ -Jodsilber, die letztere als  $\alpha$ -Jodsilber.

*A m B* bezeichnet die Liquiduslinie, *A n B* die Soliduslinie. Längs der Linie *E H F* erfolgt die Umwandlung der  $\alpha$ -Mischkristalle in die doppeltbrechenden  $\beta$ -Mischkristalle. Diese Umwandlung konnte nur optisch aufgefunden werden. Die Kurve *C r D* bezeichnet den Beginn der thermisch nachweisbaren Umwandlung der  $\alpha$ -Mischkristalle in  $\gamma$ -Mischkristalle, die Linie *C f h* das Ende dieser Umwandlung, das jedoch thermisch nur zwischen *C* und *f* mit Sicherheit zu verfolgen war. Der weitere Verlauf dieses Linienzuges wurde von Quercigh unter Zuhilfenahme von dilatometrischen Angaben Rodwell's ergänzt. Die Linie *h M* bezeichnet die Grenze der Löslichkeit von Jodsilber in Kupferjodür unter der Annahme, daß dieselbe zwischen 147° und 100° nicht merklich verschieden ist. Längs der Linie *D h* erfolgt die Umwandlung des die maximale Löslichkeit von zirka 86 Molokülprozent

<sup>1</sup> Quercigh, l. c. 830.

<sup>2</sup> Goßner, Zeitschr. f. Kristallographie u. Mineralogie, 38, 131 (1904).



überschreitenden Anteils an Jodsilber von der  $\alpha$ -Modifikation in die  $\beta$ -Modifikation. Da es Quercigh durch 350stündiges Tempern der Mischungen mit 75, 80 und 85 Molekülprozent Jodsilber bei 100° gelang, alle doppeltbrechenden Anteile zum Verschwinden zu bringen und er weiters aus einer jodwasserstoffsäuren Lösung kubische Mischkrystalle mit zirka 86 Molekülprozent Jodsilber erzielte, nahm er die Grenzzusammensetzung der kubischen Mischkrystalle mit 86 Molekülprozent Jodsilber an. Im Felde 1 sind flüssige Schmelze und Dampf im Gleichgewicht. Im Felde 2 sind  $\alpha$ -Mischkrystalle, Dampf und flüssige Schmelze im Gleichgewicht. Im Felde 3 sind  $\alpha$ -Mischkrystalle und Dampf im Gleichgewicht. Im Felde 4 sind  $\beta$ -Mischkrystalle und Dampf im Gleichgewicht. Im Felde 5 sind  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Mischkrystalle und Dampf im Gleichgewicht. Im Felde 6 sind  $\gamma$ -Mischkrystalle und Dampf im Gleichgewicht. Im Felde 7 sind  $\gamma$ -Mischkrystalle,  $\beta$ -Jodsilber und Dampf im Gleichgewicht. Dieses Feld weist demnach zwei gut unterscheidbare Gefügebestandteile auf, und zwar die isotropen  $\gamma$ -Mischkrystalle und das anisotrope  $\beta$ -Jodsilber.

Längs der Linie *Dih* ist das System wegen des Erscheinens einer neuen festen Phase, nämlich des  $\beta$ -Jodsilbers, invariant. Hier sind  $\alpha$ -Mischkrystalle,  $\gamma$ -Mischkrystalle,  $\beta$ -Jodsilber und Dampf im Gleichgewicht. Hinzugefügt sei aber, daß Quercigh nur die Punkte *D* und *i*, die durch einen Haltepunkt bei 147° gegeben sind, experimentell mit Sicherheit bestimmen konnte.

Nach W. B. Davey<sup>1</sup> besitzt das Kupferjodür ein kubisch flächenzentriertes Gitter vom Zinkblendtyp. Denselben Gittertypus weist nach Davey und Wilsey<sup>2</sup> das kubische  $\alpha$ -Jodsilber auf, während dem hexagonalen  $\beta$ -Jodsilber nach G. Aminoff<sup>3</sup> orthohexagonale Achsen vom Wurzittypus zukommen. Die gewöhnliche, bei Zimmertemperatur beständige  $\gamma$ -Modifikation des Kupferjodürs und das  $\alpha$ -Jodsilber besitzen demnach denselben Gittertypus. Die Kantenlänge des Elementarwürfels beträgt beim Kupferjodür 6·08 Å, für das Jodsilber 6·53 Å. Daraus berechnet sich der Atomabstand, beziehungsweise Ionenabstand, gleich einem Viertel der Raumdiagonale des Elementarwürfels für das Kupferjodür zu 2·63 Å, für das Jodsilber zu 2·83 Å. Der Unterschied der Atomabstände beträgt demnach 0·20 Å, oder etwas über 7%.

Die Gleichheit des Gittertypus und die Ähnlichkeit der Ionenabstände bei diesem Stoffpaar ist zweifellos die Ursache der großen Mischbarkeit. Diese wäre vermutlich auch bei Zimmertemperatur für den  $\gamma$ -Mischkrystalltypus eine vollständige, wenn das  $\alpha$ -Jodsilber nicht bei 147° seinen Umwandlungspunkt hätte. Der »Masseneffekt« Spencer's wäre nach den Ergebnissen der Krystallstrukturanalyse tatsächlich als eine Stabilisierung des  $\alpha$ -Jodsilbers durch das strukturell gleichartige  $\gamma$ -Kupferjodür in einem unterhalb des Umwandlungspunktes des reinen Jodsilbers liegenden Temperaturgebiete zu deuten. Die Stabilisierungsfähigkeit erreicht aber, wie ein Blick auf das Diagramm lehrt, bei 14 Molekülprozent Kupferjodür ihre Grenze. Diese Menge reicht demnach noch gerade aus, um das  $\alpha$ -Jodsilber in isomorpher Mischung mit  $\gamma$ -Kupferjodür zwischen 147° und Zimmertemperatur zu stabilisieren. Wird diese Grenzzusammensetzung überschritten, so zerfallen die Mischkrystalle beim Unterschreiten der Umwandlungstemperatur des Jodsilbers in  $\gamma$ -Mischkrystalle mit zirka 86 Molekülprozent Jodsilber und

<sup>1</sup> Neuburger, l. c. 84.

<sup>2</sup> » l. c. 85.

<sup>3</sup> » l. c. 85.

$\beta$ -Jodsilber, vollkommenes Phasengleichgewicht natürlich vorausgesetzt. In Analogie glaube ich die von mir erstmalig beschriebenen Mischkrystalle vom Typus des  $\beta$ -Jodsilbers als eine isomorphe Mischung von  $\beta$ -Jodsilber und der krystallographisch und feinbaulich noch nicht näher aufgeklärten  $\beta$ -Modifikation des Kupferjodürs auffassen zu dürfen. Die große Ähnlichkeit beider Stoffe legt den Gedanken nahe, dem  $\beta$ -Kupferjodür die gleiche oder doch eine sehr ähnliche feinbauliche Struktur wie dem  $\beta$ -Jodsilber zuzuweisen und darin den Grund für die Möglichkeit dieser Mischkrystallbildung zu sehen. In diesem Falle würde also die beim reinen Kupferjodür nur bei höherer Temperatur und in einem sehr kleinen Temperaturintervall beständige  $\beta$ -Modifikation (vgl. p. 22) durch die isomorphe Mischung mit  $\beta$ -Jodsilber bei tieferer Temperatur stabilisiert werden. Diese jodsilberreichen Mischkrystalle sind den im Felde 4 bestehenden kupferjodürreichen Mischkrystallen wahrscheinlich analog und sollen in der Folge als  $\beta$ -Mischkrystalle bezeichnet werden. Zur Stützung des oben Ausgeführten möchte ich noch folgendes erwähnen. Eine Verschiebung des Stabilitätsbereiches der Modifikationen reiner Körper durch Zumischung eines zweiten bereitet dem Verständnis keinerlei Schwierigkeiten, ist allgemein bekannt und auch anderweit experimentell belegt.<sup>1</sup> Auch ist es sehr auffällig, daß sowohl die kupferjodürreicheren kubischen  $\gamma$ -Mischkrystalle, als auch die hexagonalen kupferjodürärmeren  $\beta$ -Mischkrystalle gegenüber den reinen krystallisierten Stoffen eine bemerkenswerte Farbvertiefung aufweisen. Die prächtige kanariengelbe Farbe der  $\gamma$ -Mischkrystalle scheint mir durch die Beimengung des stark gefärbten  $\alpha$ -Jodsilbers bedingt, anderseits die etwas schwächere Färbung der  $\beta$ -Mischkrystalle durch die Mischung von blaßgelbem  $\beta$ -Jodsilber und orangerotem  $\beta$ -Kupferjodür gegeben. Auch in quantitativer Hinsicht ist diese Deutung durch das Experiment gestützt. In der Reihe der kubischen  $\gamma$ -Mischkrystalle weisen die Präparate 4 und 5 mit dem größten Jodsilbergehalt auch den tiefsten Farbton auf, während die Präparate 2 und 3 die am tiefsten gefärbten Mischkrystalle von  $\beta$ -Typus zeigen.

Auch die Deutung der im Abschnitt »Schmelzversuche« an den  $\beta$ -Mischkrystallen des Präparates 1 beobachteten Entmischungserscheinungen (p. 371 und 372) soll in diesem Zusammenhang versucht werden. Durch Beimengung des bei hoher Temperatur beständigen  $\beta$ -Kupferjodürs zum  $\beta$ -Jodsilber erscheint das Stabilitätsbereich der  $\beta$ -Mischkrystalle gegenüber dem reinen  $\beta$ -Jodsilber deutlich zu höherer Temperatur hin verschoben. Erst bei 160 bis 162° zeigen diese Mischkrystalle die charakteristische Farbvertiefung, die auf eine Umwandlung schließen läßt. Daß eine solche auch tatsächlich stattfindet, beweist das Auftreten von

<sup>1</sup> Steger, Zeitschr. f. phys. Chemie, 43, 627 (1903). Bruni, Feste Lösungen u. Isomorphismus (Leipzig, 1908), 104.



doppeltbrechenden Pünktchen in den vor dem Erhitzen vollkommen einheitlichen und isotropen Krystallen. Ein Blick auf das Diagramm zeigt, daß sich diese Mischkrystalle ihrem Gehalt von zirka 87·5 Molekülprozent Jodsilber entsprechend beim Erwärmen über die Linie *Dih* hinaus in ein Gemisch von  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Mischkrystallen umwandeln müssen, die dann beim Abkühlen und abermaligen Überschreiten der Linie *Dih* in  $\gamma$ -Mischkrystalle und  $\beta$ -Jodsilber zerfallen. Die im Diagramm getroffene Darstellung erscheint aber nur soweit richtig, als sie die Verhältnisse der sich abkühlenden Mischungen von 100—86 Molekülprozent Jodsilber zu erklären vermag, von der Unsicherheit abgesehen, die notwendig durch die bloße Bestimmung der Punkte *D* und *i* entsteht. Liegen aber  $\beta$ -Mischkrystalle vor und wird das fragliche Temperaturintervall in umgekehrter Richtung durchlaufen, so zeigen die  $\beta$ -Mischkrystalle gegenüber dem reinen Jodsilber einen deutlich höheren Umwandlungspunkt. Diese Umwandlung würde also besser durch eine gegen die Abszissenachse schwach geneigte Linie an Stelle der Parallelen *Dih* dargestellt. Der Umstand, daß sich sowohl die abgekühlte Schmelze als auch die durch gelindes Erwärmen über den Umwandlungspunkt hinaus Entmischungserscheinungen zeigenden  $\beta$ -Mischkrystalle durch Tempern unterhalb der Umwandlungstemperatur homogenisieren lassen, weist meiner Meinung nach darauf hin, daß das Feld 7 eigentlich den  $\beta$ -Mischkrystallen zuzuweisen ist, deren Bildung aber aus den erschmolzenen Mischungen wegen der meistens zu raschen Abkühlung und der damit verbundenen sehr rasch zunehmenden Umwandlungsträgheit verhindert wird. Daß sich die Umwandlungsgeschwindigkeit rasch ändert, zeigt der Umstand, daß zehn Minuten langes Tempern bei 140 bis 145° ungefähr denselben Erfolg zeitigt als zirka zweistündiges bei 120°.

Zusammenfassend läßt sich also sagen: Alle erschmolzenen Mischungen von zirka 86 Molekülprozent Jodsilber aufwärts erfahren beim Abkühlen eine Entmischung in isotrope  $\gamma$ -Mischkrystalle und anisotropes  $\beta$ -Jodsilber. Werden diese sich aus zwei gut unterscheidbaren Gefügebestandteilen zusammensetzenden Schmelzen unterhalb des Umwandlungspunktes getempert, so wandeln sie sich in  $\beta$ -Mischkrystalle um. Geht man von  $\beta$ -Mischkrystallen aus, und erhitzt man dieselben über ihren etwas höher liegenden Umwandlungspunkt, so verhalten sie sich beim raschen Abkühlen genau wie die entsprechenden erschmolzenen Gemische. Es lassen sich demnach beim Durchschreiten des in Betracht kommenden Temperaturintervalls zwei Möglichkeiten realisieren, die von den Versuchsbedingungen abhängig sind:

1.  $\alpha$ -Mischkrystalle +  $\gamma$ -Mischkrystalle  $\rightleftharpoons$   $\gamma$ -Mischkrystalle +  $\beta$ -Jodsilber.
2.  $\alpha$ -Mischkrystalle +  $\gamma$ -Mischkrystalle  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -Mischkrystalle.



Etwas anders liegen die Verhältnisse bei der Krystallisation aus einer geeignet zusammengesetzten Lösung. Erfolgt die Krystallisation unterhalb des Umwandlungspunktes der entstehenden Mischkrystalle, so scheiden sie sich in ihrer, eben diesem Temperaturgebiete entsprechenden Modifikation ab und haben dann keine weiteren Umwandlungen mehr durchzumachen. Aus diesem Grunde ist die Bildung der  $\beta$ -Mischkrystalle aus einer Lösung viel einfacher und durchsichtiger und blieb auch ihre Entdeckung diesem Umstande vorbehalten. Quercigh, der die Ergebnisse seiner thermischen Untersuchungen an den binären Schmelzen ohne weiters auch auf die aus Lösungen erhaltenen Krystalle übertrug, betrachtete ohne weitere Prüfung alle aus seiner gemischten Lösung von Jodsilber und Kupferjodür ausgeschiedenen Krystalle vom Typus des  $\beta$ -Jodsilbers als reines Jodsilber. Damit entging ihm die Entdeckung der  $\beta$ -Mischkrystalle, obwohl schon Spencer erwähnt, daß ein von ihm untersuchter Miersit von Broken Hill Verwachsungen mit einem pseudokubischen Jodyrit (hexagonales Jodsilber) zeigte, welch letzterer Spuren von Kupfer enthielt.

Prinzipiell ist die Bildung der  $\beta$ -Mischkrystalle unter geeigneten Bedingungen sowohl aus der binären Schmelze als auch aus der gemischten Lösung möglich. Ganz allgemein aber wird die Bildung von bei tiefen Temperaturen beständigen Modifikationen der Körper, von möglichen Einschränkungen, die sich aus der Ostwald'schen Stufenregel ergeben, abgesehen, immer aus Lösungen möglich sein, auch dann, wenn im Gegensatz dazu die Umwandlung aus einer festen Phase in eine andere wegen der Umwandlungsträgheit nicht mehr stattfindet.

Da das in bezug auf den Krystalltypus einheitliche Präparat 1 einen Gehalt von 87·5 Molekülprozent Jodsilber aufwies, Präparat 2 aber bereits ein Gemisch von  $\gamma$ - und  $\beta$ -Mischkrystallen mit einem Gehalt von 76·2 Molekülprozent Jodsilber darstellte, so liegt die Grenzzusammensetzung zwischen beiden Werten, wahrscheinlich nahe an 87·5 Molekülprozent Jodsilber. Dies bedeutet aber, daß sich die beiden Mischkrystalltypen ohne oder doch ohne beträchtliche Lücke ineinander überführen lassen. Der vollkommenen Mischbarkeit beider Körper im flüssigen wie im festen Zustande bei höherer Temperatur schließt sich eine ebensolche auch bei tieferer Temperatur an.

Im Laufe dieser Arbeit wurde immer wieder die Vorstellung herangezogen, daß die strukturelle Ähnlichkeit zweier Stoffe ihre Mischbarkeit wesentlich mitbestimmt. Nun wurde aber nach Quercigh das Kupferjodür in dem untersuchten Temperaturgebiet als trimorph, das Jodsilber aber nur als dimorph befunden. Im Felde 3 des Zustandsdiagramms mischen sich  $\alpha$ -Kupferjodür und  $\alpha$ -Jodsilber zu  $\alpha$ -Mischkrystallen. Da die Polymorphie eine weit-

verbreitete Eigenschaft der Stoffe ist, erscheint es nicht ausgeschlossen, daß auch noch eine dem  $\alpha$ -Kupferjodür entsprechende Modifikation des Jodsilbers existiert.<sup>1</sup>

$\alpha$ - und  $\gamma$ -Kupferjodür können nicht denselben Gittertypus besitzen, denn der Übergang des  $\alpha$ -Kupferjodürs in die  $\beta$ -Modifikation ist nach Quercigh und Rodwell von keinem erfaßbaren thermischen und dilatometrischen Effekt begleitet, wohl aber jener von  $\beta$ -Kupferjodür in  $\gamma$ -Kupferjodür. Dies scheint mir darauf hinzuweisen, daß  $\alpha$ -Kupferjodür und  $\gamma$ -Kupferjodür, obgleich sie beide regulär sind, sich durch Gitter verschieden dichter Atompackung und verschiedenen Energieinhaltes unterscheiden müssen. Die Entscheidung dieser Frage, die nur der Vollständigkeit halber berührt wurde, muß weiteren Arbeiten vorbehalten bleiben. Aber auch im Falle, daß die künftige Forschung keine dem  $\alpha$ -Kupferjodür entsprechende Modifikation des Jodsilbers erschließen sollte, bereitet die Mischkrystallbildung zwischen  $\alpha$ -Kupferjodür und  $\alpha$ -Jodsilber oberhalb der Linie *E H F r D* dem Verständnis keine Schwierigkeiten. Die Plastizität des kubischen Jodsilbers ist seit langem bekannt, und damit im Zusammenhang erscheint es leicht verständlich, daß besonders bei höherer Temperatur die Bedeutung der strukturellen Übereinstimmung für die Mischbarkeit in diesen und ähnlichen Fällen eine Verminderung erfahren muß.

Ich hege die Hoffnung, daß, wenn die geplanten röntgenographischen Untersuchungen durchgeführt sein werden, es möglich sein wird, manches in bestimmterer Form zu fassen und dieser Abhandlung einen oder den anderen Gesichtspunkt einzufügen.

---

Für gütige Ratschläge bei den krystalloptischen Untersuchungen bin ich den Herren Univ.-Prof. Hofrat Dr. R. Scharizer und Assistent Dr. F. Machatschki (Graz) zu wärmstem Dank verpflichtet, ebenso Herrn Maximilian C. Neuburger (Wien) für freundliche Privatmitteilungen.

---

### Zusammenfassung.

Die Isomorphieverhältnisse der Cupro- und Silberhalogenide lassen sich unter Einbeziehung des bereits anderwärts bekannt gewordenen wie folgt zusammenfassen.

Die Chloride und Bromide des einwertigen Kupfers und des Silbers besitzen nicht dieselbe Krystallgestalt.

Der Gittertypus der beiden Körpergruppen ist verschieden.

---

<sup>1</sup> Nach Spencer (Zeitschr. f. Krystallogr. u. Mineralogie, 35, 464 [1902]) scheint das Silberjodid auch noch eine dritte, kubisch-holoedrische Modifikation zu besitzen, die mit den Gliedern der Kerargyritgruppe isomorph ist.



Die Mischbarkeit im festen Zustand ist sowohl bei höherer Temperatur (experimentell nur für das System Chlorsilber-Kupferchlorür nachgewiesen) als auch bei tieferer eine beschränkte. Das aus cuprohalogenidhaltiger Lösung umkristallisierte Halogensilber ließ keinen nachweisbaren Kupfergehalt erkennen, während die Kupferverbindungen umgekehrt einen wenn auch geringen Silbergehalt aufwiesen.

Die Mischbarkeit der beiden Jodide ist im festen Zustand sehr groß und wahrscheinlich eine vollkommene. Diese große Mischbarkeit scheint in der Ähnlichkeit der Gitterverhältnisse bedingt zu sein. Es lassen sich aus jodwasserstoffsaurer Lösung zwei Typen von Mischkristallen erzielen, nämlich die  $\gamma$ -Mischkristalle, welche als eine isomorphe Mischung von  $\alpha$ -Jodsilber und  $\gamma$ -Kupferjodür anzusprechen sind und die  $\beta$ -Mischkristalle, die wahrscheinlich eine isomorphe Mischung von  $\beta$ -Jodsilber und  $\beta$ -Kupferjodür darstellen.

An den kupferjodürreichen Mischkristallen und am Kupferjodür selbst wurde eine bemerkenswerte Photolumineszenz im ultravioletten Licht entdeckt und die Abhängigkeit derselben von der Mischkristallzusammensetzung beschrieben.

Auf Grund des von Quercigh mitgeteilten Zustanddiagramms des Systems Jodsilber-Kupferjodür und der bekannten Gittertypen beider Stoffe wurde der Versuch einer Erklärung dieser Mischkristallbildung unternommen.